

**ZUR KENNTNIS FÜNF- UND SECHSGLIEDRIGER
HETEROCYCLEN DES BORS**

Dietrich Nölle

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551907_0001

ZUR KENNTNIS FÜNF- UND SECHSGLIEDRIGER HETEROCYCLLEN DES BORS

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Dietrich Nölle

aus

Brilon

1975

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Nöth
2. Berichterstatter: Professor Dr. N. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Oktober 1975



Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische
Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Nöth danke ich herzlich für seinen
freundschaftlichen Rat und die wohlwollende Förderung bei
der Durchführung dieser Arbeit.



Vorrede.

Günstiger Leser.

WAS Desiderius Erasmus in seinen Colloquiis von dem Münchs-Leben sagt: Aut præstat insigniter esse Monachum, aut non esse Monachum, das kan man wol von vielen andern Sachen/ insonderheit von Künsten und Wissenschaften sagen/nemlich/es sey besser die Sachen recht können und verstehen/oder gar bleiben lassen/denn himplen und stimplen/wie Hippocrates sagt: Ignorantia malus Thesaurus, und lässe man besser eine Sache gang bleiben / als weder halb noch gang außgemacht. Nun die Wissenschaften recht auß dem Fundament zu lernen/ ist nöthig auf ihre Principia und hierauß erfolgende Axiomata zusehen / welche auß den Observationen und Experimenten kommen: und diese haben wiederum ihren Ursprung auß den Combinationen und Concordantien/ und dieses ist der warhafftige/meisterliche Methodus in allen Scientien. Nimmermehr

)C ij würde

Vorrede.

würde man den rechten Verstand der heiligen Schrifte finden / wann man nicht die Concordantien derselben combinirte/ und als durch einen infalliblen Schlüssel eröffnete und auflegte: so ist es auch in dem Corpore Juris, worinnen eine wunderliche Confusion wäre / wann man nicht auf die Concordanz der Geseze und Statuten Achtung gebe und reflectirte: was seynd deß Hippocratis Aphorismi anders / als eine Concordanz von allerhand Observationen/ die er auß den Tabulis votivis deß Æsculapii Tempels zusammen getragen. Wo nun die Concordanz in einiger Scieng vonnöthen / so wird sie gewißlich in der Chymy und Alchymy erfordert / so gar / daß auch die vornehmsten Philosophi öffentlich geschrieben und klar bezeuget: quod nullibi veritatem scripserint, quàm ubi convenerint, und daß man pur allein auf den Punct der Concordanz Achtung geben müsse/ sonst sey es ein unmenschlicher Labyrinth von Observationen und Experimenten / worauß nimmermehr zu kommen / sondern nur mit Zeit und Kosten immer tieffer hinein zu fallen/ wie es denn täglich der Augenschein/ bey so viel hundert Artisten und Chymisten außweiset / die ohne alle Raison und Fundament / ohne alle Convenieng und
Ordi-

Vorrede.

Ordinanz blind und auf gerathe wol in den Tag hinein laboriren.

Nachdem ich mich derothalben bereits vor etlichen 20. Jahren auf dieses Studium begeben/ und sehr eysrig mich darinnen bemüht / habe ich wol gesehen und gespürt/daß dieses nicht eines Menschen Werk alleine sey / noch eines Menschen Leben und Beutel darzugnugsam / sondern daß vielerhand Liebhaber und Künstler / Laboratoria, Arbeiten und Experimenten darzu erfordert würden/derentwegen ich mich auf meinen Reisen und vielerhand grosser Herren Diensten allzeit bemühet/daß ich die Journal von Experimenten/die sie in ihren Laboratoriis gethan / haben können/wie ich dann eine schöne Partey zusammen gebracht/ davon nach dieser Vorrede die Verzeichnuß folget. Wienun in besagten Laboratoriis alles unter einander geschrieben und ohne Ordnung auf notiret gewesen/nemlich/nicht wie die Experimenten zusammen gehören/sondern wie sie zu unterschiedlichen Zeiten gearbeitet worden: also hat es mir nicht wenig Mühe gemacht und Zeit gekostet zu meiner eignen Nachricht und Information alles außeinander zu lesen/und in folgende Ordnung zu

) (iij bin

Vorrede.

bringen/welches dann so viel Zeit und Mühe erfodert/
daß ich vor diesem dieses Manuscript nicht um tausend
Reichsthaler gegeben hätte / habe auch dergleichen ei-
nes eben in dieser Grösse in Politicis und Cameral-Sa-
chen verfertiget / so mir aber der M. G. D. P. von G.
entwendet und enthalten / daß ich nun erslich drum
rechten muß. Derentwegen damit diese Chymische
Concordanz nicht in frembde Hände gerathe/ und et-
wan gar verlohren gehe/so hab ich mich resolviret lieber
selbsten noch vor meinem Ende dieses Werck den Lieb-
habern zum besten zu geben/als etwan einem undanck-
barem Hunde nach meinem Tode zu hinterlassen/ der
es entweder auß Ehrgeiz vor das Seinige außgibt/
oder auß Neid gar suppressirt.

Nun weiß ich wol / daß mir hier einer einwerffen
könte/es wäre besser die Menge der Chymischen Proceß
zu verbrennen/in die Enge zu bringen/oder zuprobiren/
und nur die guten auß zu lauben / als solche aufzu-
mercken/und dem unersahnen/doch begierigen Liebha-
ber vorzustellen/und ihm nur dadurch Gelegenheit zu
geben / seine Zeit und Geld zu verlohren / und in Ge-
fahr zu stellen; dem gebe ich zur Antwort: daß dieses
Buch

Vorrede.

Buch oder Chymische Concordanz nicht vor einen jeden Idioten/ sondern vor erfahrne Laboranten geschrieben sey / welche auß der Concordanz selbst judiciren können/was sie zuthun haben und dar- auß zulaboriren vornehmen wollen und sollen. Wo kein Unkraut wächst/da wächst auch kein Korn/wann alle Chymische Processse dem Buchstaben nach angienge/so wäre keine reichere Kunst in der Welt als die Chymy, wiewol ich mit Wahrheit bezeugen kan/daß mir selbst in diesem Buche kein Proces bekannt / der nicht entweder eine gute Theorie, oder guten Handgriff hätte / oder sonst zur Concordanz und Erläuterung anderer Processen diene: und wann ich dem Liebhaber ohne Unterschied die Tauben fangen / rupffen / braten und gar ins Maul stecken wolte / so dörfte ich nur ein kleines Register hierbey setzen und etliche Processse notiren / die ich selbst elaborirt und gut befunden habe/sonderlich in der Concordantia Mercuriorum, Menstruorum Antimonii und Sulphuris. Endlich ist das Rosetum Alchymicum zu Ende beygedruckt/allein des Geldes übrig werth/ und wird dem Liebhaber Satisfaction geben. Doch protestire ich allezeit/daß sich keiner an einigen Process dieser Concordanz mache ohne Judicio, Experienz und Handgriffen / sonst wil ich nicht gut davor seyn/wenn er in diesem Chymischen Glück-Hafen fehl greiffet/da es ihm hingegen nicht wol fehlen kan / wenn er nur einiger Gestalt auf die Concordanz siehet und selbigem Filo Ariadneo folgt.

Noch ist übrig zu erinnern / daß viel Vitia, böß Teutsch/ und unvollkommene Sensus in diesem Werke seyn/und dieses/wegen so vielerhand Manuscripten/die theils lange Jahr vermauret/ verrottet / zerissen und unleslich gewesen: was solte ich aber thun? ich habe sie lieber also genuine, wie ich sie gefunden/ des Lesers Judicio selbst vor und heimstellen / als demselben durch meine Correcuren voreingriffen und

Vorrede.

und præoccupiren wollen/gestaltsam auch so gar die Critici viel lieber den Plautum und Terentium in vitioſer alter / als corrigirter neuer Edition leſen wollen / wie dann / wer ein wenig in Chymicis verſirt iſt / ſich ſelbſt wird helfen/und was etwan hierin unvollkommen/emendiren können/ wiewol ich das Exemplar über dieſes dem Herrn Verleger zum beſten recommendirt/daß es dem Manuscript gemäß/heraus kommen könnte.

Und dieſes iſt was ich zu erinnern gehabt/wormit ſchließe und dem gñſtigen Leſer einen glücklichen Griff in dieſen Glücks-Hafen wündſche.

Geschrieben zu London in Engelland
den 24. Martii 1682.

Folget ein Verzeichnuß der Manuscripten und Laboratorien worauß dieſe Concordanz genommen.

- | | |
|--|--|
| 1. Käyser Rudolphi II. Laboratorium. | 13. Des Herrn Johann Baptiste von Seebach / welcher mit den Suchten correspondirt Laboratorium. |
| 2. Ferdinandi III. Laboratorium. | 14. Caroli Flandrins zu Breslau Laboratorium. |
| 3. Pfalzgraff Friederichs Laboratorium. | 15. Des Abtes Bödens vom Ende Laboratorium. |
| 4. Des Erzh. Herzogs von Oesterreich Leopoldi Laboratorium. | 16. Doct. Georg. Agricolz zu Breslau der in den Poppium commendirt hat / Laboratorium. |
| 5. Chur. Rappnſches Laboratorium. | 17. Doct. Müllers Chur. Bayr. Leib Med. welcher die Miracula Chymica geschriben/Laboratorium. |
| 6. Chur. Böhmſches Laboratorium. | 18. Doct. Webels/Neub. Leib. Medici, welcher mit dem Ludovico de Comitibus correspondirt/Laboratorium. |
| 7. Hollſteinſches Laboratorium. | 19. Doct. Ohwalds Laboratorium. |
| 8. Graff Wolffgang Julius von Harteck Laboratorium. | 20. Doct. Rappers, Chur. Rappnſ. Leib. Medici, Laboratorium. |
| 9. Graff Görgers Laboratorium der zur Zeit Ferdinandi II. gelebt. | |
| 10. Des reichen Herrn von Rosenbergs/ gewesenen Königl. Burg Graffen in Böhmen Laboratorium. | |
| 11. Graffens von Tattenbach / des Maltheſer Ritters/Laboratorium. | |
| 12. Des Englischen Graffen Bygbii Laboratorium. | |

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1	Einleitung und Aufgabenstellung 1
2	Vorbetrachtung 9
2.1	<u>Zur Cyclisierung von Boranderivaten</u> 9
2.1.1	Die Bindung des Bors mit Vb- bis VIIb-Elementen 9
2.1.1.1	Struktur und Eigenschaften 9
2.1.1.2	Synthese und Reaktionen der Hetero-Bor-"Doppelbindung" 12
2.1.2	Cyclooligomerisierung einfacher Bor(III)-Ketten
	Wege zum Aufbau von Bor(III)-Heterocyclen 17
2.1.2.1	Cyclocondensationen 17
2.1.2.1.1	Voraussetzungen 17
2.1.2.1.2	Einfluß der Substituenten auf Reaktivität und Reak- tionsverlauf 18
2.1.2.2	Dipolare Cycloaddition 22
2.1.3	Regeln zur abgekürzten Beschreibung von dipolaren Reaktionen 23
2.1.3.1	Problematik 23
2.1.3.2	Allgemeine Definition, Symbole 25
2.1.3.3	Kennzeichnung von Ketten 26
2.1.3.4	Kennzeichnung von Dipolen 28
2.1.3.5	Kennzeichnung von Ringen 29
3	Beschreibung der Ergebnisse 31
3.1	<u>Das Triazatriborin-System (Borazin)</u> 31
3.1.1	Triazatriborine und Tetrazadiborine 31
3.1.1.1	Vorbemerkungen 32
3.1.1.2	Triazadiborolidin als Zwischenglied 32
3.1.2	BN-Ketten als Zwischenstufen der Borazinsynthese 34
3.1.2.1	Darstellung aus
	Alkylthioborananen und Borsulfanen 34
3.1.2.2	Zur Isolierung von catena-Aminoborananen 36
3.1.2.3	Zwischenstufen der Reaktion von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit CH_3NH_2 39
3.1.2.3.1	Reaktionen im Molverhältnis 1:1 39
3.1.2.3.2	Reaktionen im Molverhältnis 2:1 40
3.1.2.3.3	Reaktionen im Molverhältnis 1:2 41
3.1.2.3.4	Reaktionen von $(\text{CH}_3\text{BNHCH}_3)_3$ mit CH_3NH_2 und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ 42

3.1.2.4	Zwischenstufen der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	47
3.1.3	Cyclisch stabilisierte "BN-Ketten" als Zwischenstufen der Borazinsynthese	50
3.1.3.1	Cyclosilazane, Borthiine und Trithiadiborolane, cyclische Analoga von Aminen und Alkylthioborane	50
3.1.3.2	Partieller Abbau von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BS})_3$ mit prim. Aminen und Wasser	52
3.1.4	Zur Borazinbildung als $[-a-]$ / $[-y-]$ -homo-Kondensation (Zusammenfassung)	60
3.2	<u>Cyclische Hydrazinoborane (Tetrazadiborine)</u>	64
3.2.1	Darstellung	64
3.2.1.1	Systematik	64
3.2.1.2	Lewis-Base und Lewis-Säure-Charakter nicht cyclischer Hydrazinoborane im Vergleich zu Aminoborane	66
3.2.1.3	Borylierung von Hydrazinen	68
3.2.1.4	Eigenschaften methylierter 1.2-Diborylhydrazine	69
3.2.1.5	Cyclische Hydrazinoborane durch Umsetzung von Bor-Schwefelverbindungen (RBX_2) mit Hydrazinderivaten ($\text{H}_2\text{N-NR}_2$, RNH-NHR , $\text{H}_2\text{N-NHR}$ und $\text{H}_2\text{N-NH}_2$)	71
3.2.2	Thioborylhydrazine als Zwischenstufen der Reaktion von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und cyclischen BS-Verbindungen mit $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$	77
3.2.2.1	Allgemeine Bemerkungen	77
3.2.2.2	Monoborylhydrazine ? (Reaktion 1:1)	77
3.2.2.3	Diborylhydrazine ? (Reaktion 2:1)	78
3.2.2.4	Zum Reaktionsverlauf der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$	79
3.2.2.5	Nachweis eines Bishydrazinotriborans $\text{RB}(\text{NR-NR-BR-SR})_2$.	81
3.2.2.6	Eigenschaften des Bis[1.2-dimethyl-2-(methylthiomethylboryl)-hydrazino]methylborane	85
3.2.2.6.1	Kenndaten	85
3.2.2.6.2	Substituenteneinflüsse und Stabilität analoger Systeme	86
3.2.2.7	Präparative Verwendung von , -Methylthioborylhydrazinen	90
3.2.2.7.1	Ringschlußreaktionen	90
3.2.2.7.2	Zur Darstellung homologer B-funktioneller Hydrazinoborane	90
3.2.2.8	Konformation und NMR-Spektren von Thioborylhydrazinen .	92

3.2.2.8.1	NMR-Aufspaltung auf Grund rotationsgehminderter BN-Bindungen	92
3.2.2.8.2	NMR-Spektren und Konformationsprobleme von Bis(methyl- thiomethylboryl)hydrazin	94
3.2.2.8.3	Qualitative Deutung des "komplexen" NMR-Spektrums von Bis(hydrazino)triboran	96
3.2.2.9	Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus von Hexa- methyltetrazadiborin unter Einbeziehung von Redox- Reaktionen	98
3.2.3	Eigenschaften von Tetrazadiborinen	102
3.2.3.1	Physikalische Kenndaten und allgemeiner Überblick ...	102
3.2.3.2	"biphile" Eigenschaften	105
3.2.3.3	Additionen von Basen	105
3.2.3.4	Addition von Brönsted-Basen (Säuren) unter BN-Spal- tung und Substitution der Hydrazinbrücke	106
3.2.3.5	Additionen von Säuren	106
3.2.3.6	Additionen dipolarer Verbindungen (Dipole): CT-Komplexe ?	107
3.2.3.7	Insertionsreaktionen an der BN-Bindung	107
3.2.3.7.1	Additions-/Eliminierungsreaktionen als Sonderfall einer Insertionsreaktion	107
3.2.3.7.2	Dipoleinschiebung von Kohlensäurederivaten an Tetrazadiborinen unter Ringkontraktion	108
3.2.3.7.3	Vorstellung zum Insertionsmechanismus	108
3.2.3.7.4	Reaktionen von Heterocyclen unter Austausch von dipolaren Ringteilen	112
3.2.3.8	Dimerisation und Austausch dipolarer RB-NR-NR- Einheiten (Isomerisierung)	115
3.2.4	Instabilität von Tetrazadiborinen	119
3.2.4.1	Bildung von Triazadiborolidinen und Folgereaktionen .	119
3.2.4.2	Zur Identifizierung der Spaltprodukte	120
3.2.4.3	Isolierung und Eigenschaften von Tetrazaborinanen ...	121
3.2.4.4	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Pyrolyse von Tetrazadiborinen	122
3.2.4.5	Substituenteneinflüsse auf den Reaktionsverlauf	123
3.2.4.6	Ringverengung von Tetrazadiborinen unter Azomethan- abspaltung	123
3.2.4.7	Zusammenhang zwischen Donor/Akzeptorfähigkeit und Dis- proportionierungsgeschwindigkeit der Tetrazadiborine.	124

3.2.5	Vorschläge für einen Reaktionsmechanismus der Disproportionierung von Tetrazadiborinen	124
3.2.5.1	Die Bildung von Additionsprodukten, Voraussetzung für eine katalytische Zersetzung der Tetrazadiborine?	124
3.2.5.2	Der Zerfall des sym. 2:1-Addukts [$\underline{\underline{L_m}}$] unter homolytischer NN-Spaltung an der Hydrazinium-(2+)-Brücke.	127
3.2.5.3	NN-Spaltung unter 1.4-C-N-Protonenverschiebung im "asym." 2:1-Addukt [$\underline{\underline{L_i}}$] unter Abspaltung von Hydrazon .	127
3.2.5.4	Katalytischer Einfluß durch Hydrolyseprodukte?	129
3.2.5.5	Der Einfluß einer "Eigen"-Addition (Dimerisation) auf die thermische Stabilität	130
3.2.6	Zur Stabilität von Fünf- und Sechsringsystemen (Zusammenfassung)	132
3.3	<u>Triazadiborolidine und verwandte Verbindungen</u>	135
3.3.1	Darstellung	135
3.3.1.1	Überblick und Systematik	135
3.3.1.2	Allgemeine Synthesemöglichkeiten	136
3.3.1.3	Hydrazinolyse B-funktioneller Diborylamine	137
3.3.1.4	Aminolyse B-funktioneller Diborylhydrazine	138
3.3.1.5	Cyclokondensation durch Ko-Aminolyse-Hydrazinolyse von Alkylthioboranan	140
3.3.1.6	Weitere Darstellungsmethoden von Triazadiborolidinen ..	143
3.3.2	Isolierung und spezielle Eigenschaften bestimmter Derivate	145
3.3.2.1	Penta-, Tetra- und Trimethyl-triazadiborolidine	145
3.3.2.1.1	(Versuche zur Isolierung des Grundkörpers)	145
3.3.2.1.2	Physikalische Eigenschaften	148
3.3.2.2	Pentaorganyltriazadiborolidine	149
3.3.2.3	4-Amino-Triazadiborolidine	149
3.3.2.4	B-funktionelle Derivate	152
3.3.2.5	Bicyclische Fünfringsysteme	152
3.3.2.6	N-funktionelle Derivate	154
3.3.2.6.1	Darstellung über Metallierung von Triazadiborolidinen .	154
3.3.2.6.2	Physikalische Eigenschaften	156
3.3.3	Substitution des Stickstoffs in Triazadiborolidinen durch Sauerstoff und Schwefel	156
3.3.3.1	1.3.4-Oxadiazadiborolidine	156
3.3.3.2	1.3.4-Thiadiazadiborolidine	158
3.3.3.2.1	Tetraorganyllderivate	158
3.3.3.2.2	NH- und andere substituierte Thiadiazadiborolidine	159

3.3.3.3	Weitere Fünfringsysteme durch Substitution der SS- oder S-Brücken in Trithiadiborolanen	161
3.3.3.3.1	1.2.4-Dithiaazadiborolidine	161
3.3.3.3.2	NO-verbrückte Fünfringsysteme (N-Methylhydroxylamin-Derivate).....	161
3.3.3.3.3	3.7.1.2-Dithiadiazatetrabora-bicyclo[3.3.0]octan	162
3.3.3.3.4	Die Bildung von 1.4-Di-heteroborazinen durch Kondensation von $(RB)_2S_3$ mit 1.1-Bisaminoverbindungen	165
3.3.4	Darstellung von 1.2.3.5-Diazadiborolidin	166
3.4	<u>Spektroskopische Untersuchungen</u>	181
3.4.1	Zur Struktur von Hydrazinoboranan	181
3.4.2	Zur Geometrie von Tetrazadiborin	185
3.4.2.1	Photoelektronenspektren	185
3.4.2.2	^{11}B -Kernresonanzdaten	189
3.4.3	Zur Struktur von Trihetero-1.3-diborolidinen und Diborolanen	190
3.4.3.1	Photoelektronenspektren	190
3.4.3.2	Thiaaza- und Oxaaza-diborolidine: Variation der Substituenten im Ring	198
3.4.3.3	Triazadiborolidine: Variation der N-Substituenten	201
3.4.3.4	Orbitalenergien	203
3.4.3.5	Bindungsordnungen, Ladungsdichten und ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen	206
3.4.4	Zusammenfassende Diskussion der ^{11}B -Kernresonanzdaten .	210
3.4.5	Zusammenstellung der Massenspektren	225
4	<u>Experimenteller Teil</u>	243
4.1	Vorbemerkung	243
4.2	Ausgangsverbindungen	245
4.3	Beschreibung der Versuche	247
	Literaturverzeichnis	

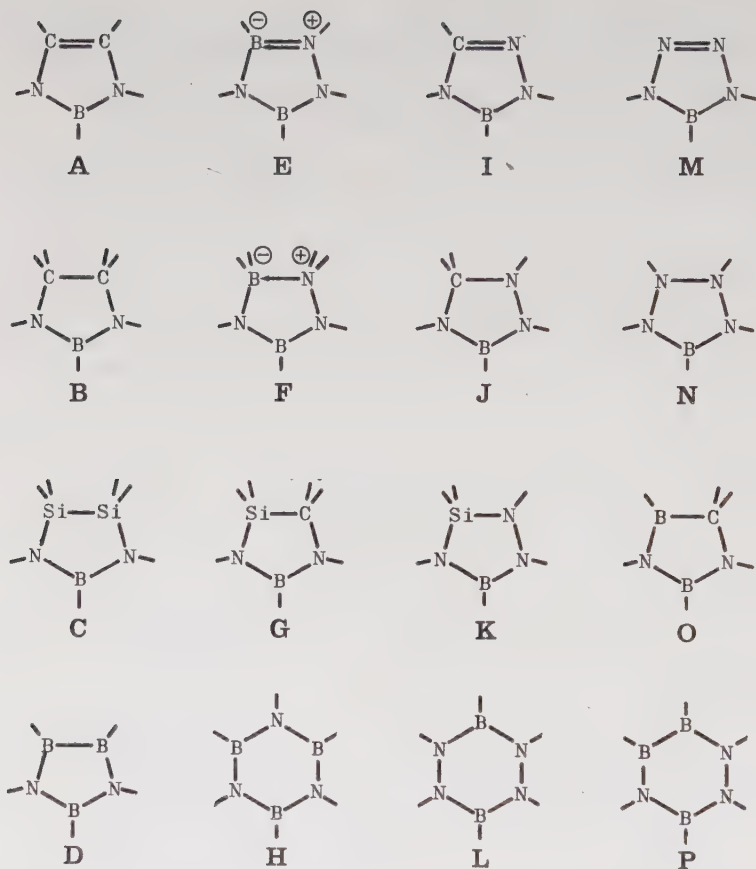
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	organischer Rest, meist CH_3 oder C_6H_5
Ä	Äther (Diäthyl)
LM	Lösungsmittel
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
RL	Reaktionslösung
HV	Hochvakuum
TMS	Tetramethylsilan
Fp	Schmelzpunkt
Kp	Siedepunkt
h	Stunden
δ	chemische Verschiebung [ppm]
$\Delta\delta$	Änderung der chemischen Verschiebung
$\angle$	Wärmezufuhr
IE_v	vertikale Ionisierungsenergie, vgl. Seite
ϵ	berechnete Orbitalenergien
m/e	relative Masseneinheiten
M	Mutterpeak
ber.	berechnete Werte
gef.	gefundene Werte
dif.	Differenz zwischen gefundenen und berechneten Werten
kor.	korrigierte Werte
J	Kopplungskonstante [Hz]
T	Temperatur
Δn	Änderung der Molzahl
PE	Photoelektronen
AO	Atomorbital
MO	Molekülorbital
q_i^π	π -Ladungsdichte am Atom i
$\Delta\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$ -Orbitalenergiedifferenz
E	Energie
[-a-], [-yy-] etc.	
[-ay-] etc.	s. unter 2.1.3, S.23
$\overline{\text{bxx}}$ etc.	
(aybxx), (ay) ₃ , (ayy) ₂ etc.	

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit der Entdeckung des "anorganischen Benzols", des "Borazols"^{*)}, durch A.STOCK im Jahre 1926¹²¹⁾ begannen umfangreiche Untersuchungen über BN-Verbindungen. Vergleiche zwischen organischen Molekülen und isoelektronisch aufgebauten Hetero-Molekülen forderten, initiiert durch E.WIBERG¹⁵⁷⁾, immer wieder das Interesse von Chemikern heraus. In den letzten 15 Jahren fand das Konzept der Isosterie im Rahmen der Borchemie neue Belebung: Einmal durch neue bzw. verbesserte präparative Methoden, zum anderen durch die Anwendung einer Reihe neuer, zeitsparender, qualitativ aber differenzierterer physikalischer Trenn- und Analysenverfahren, wie z.B. die Gaschromatographie, die Massen-, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie sowie die Röntgen- und Elektronenbeugung, mit deren Hilfe die Reindarstellung neuer Verbindungstypen sowie deren Strukturbestimmung gelang. Es scheint kein Zufall, daß das sprunghafte Anwachsen von Informationen nicht nur auf dem Gebiet der Molekülchemie des Bors mit einer raschen Entwicklung der theoretischen Chemie einhergeht; denn auch hier konnte erst mit der Verfügbarkeit revolutionierender technischer Hilfsmittel, wie die datenverarbeitenden elektronischen Systeme, an die mathematische Lösung umfangreicher und komplexer Modellansätze herangegangen und zum andern mit weiterentwickelten Verfahren der Elektronenspektroskopie, wie die Photoelektronenspektroskopie, auch experimentell überprüft werden. Berechnungen von Borazinen und einfachen Aminoboranen^{72,73,74,75)} spielten von Anfang an eine hervorragende Rolle. Bald auch weckten andere "anorganische" Heterocyclen das Interesse der Theoretiker, manchmal sogar ehe sie präparativ überhaupt zugänglich waren. So führten D.A. BOCHVAR et al.⁷⁶⁾ und A.T. BALABAN et al.⁷⁷⁾ schon im Jahre 1963/64 unabhängig voneinander Berechnungen für die damals unbekannten Systeme **E** und **D** in Schema 1 aus; beide kamen zu dem Ergebnis, daß der B_2N_3 -Ring **E** stabiler als der B_3N_2 -Ring **D** sein sollte, für den zumindest BALABAN keine "Aromatizität" fand und ihn damit als instabil voraussagte. Diese Postulate konnten durch die spätere Synthese von **E**^{69, 7)} und durch Unter-

*) Nach einem Vorschlag von R.M. ADAMS^{172,173)} hat sich in Übereinstimmung mit I.U.P.A.C. für "Borazol" (1,3,5,2,4,6-Triazatriborin) allgemein die Bezeichnung "Borazin" eingeführt.



Schema 1

BN-Heterocyclen als Beispiele cyclischer
6 π - und 4 π -Elektronensysteme

- (A) 1.3.2-Diazadiborolin⁷⁸⁾(1973), (B) 1.3.2-Diazadiborolidin^{80,42)}(1960/71)
(C) 1.3.4.5.2-Diazadisilaborolidin⁸⁵⁾(1969), (D) 1.3.2.4.5-Diazatriborolidin⁸⁶⁾(1968), (E) 1.2.4.3.5-Triazadiborolidin⁶⁹⁾(1963/71), (F) Cyclo-(B-N)-
(borylamino)-hydrazinoboran (noch unbek.), (G) 1.3.4.2-Diazasilaborolidin⁸⁵⁾
(1969), (H) 1.3.5.2.4.6-Triazatriborin (Borazin)^{95,96,99)}, (I) 1.2.4.3-Tri-
azaborolin^{82,83)}(1963/71), (J) 1.2.4.3-Triazaborolidin⁷⁹⁾(1968),
(K) 1.2.4.3.5-Triazasilaborolidin¹⁵⁾(1974), (L) 1.2.4.5.3.6-Tetrazadibo-
rin⁶⁹⁾(1963/74), (M) 1.2.3.4.5-Tetrazaborolidin⁸⁴⁾(1964), (N) 1.2.3.4.5-Tetra-
zaborolidin (noch unbek.), (O) 1.3.2.4-Diazadiborolidin⁸¹⁾(1969),
(P) 1.2.4.3.5.6-Triazatriborin ("Isoborazin") (noch unbek.)

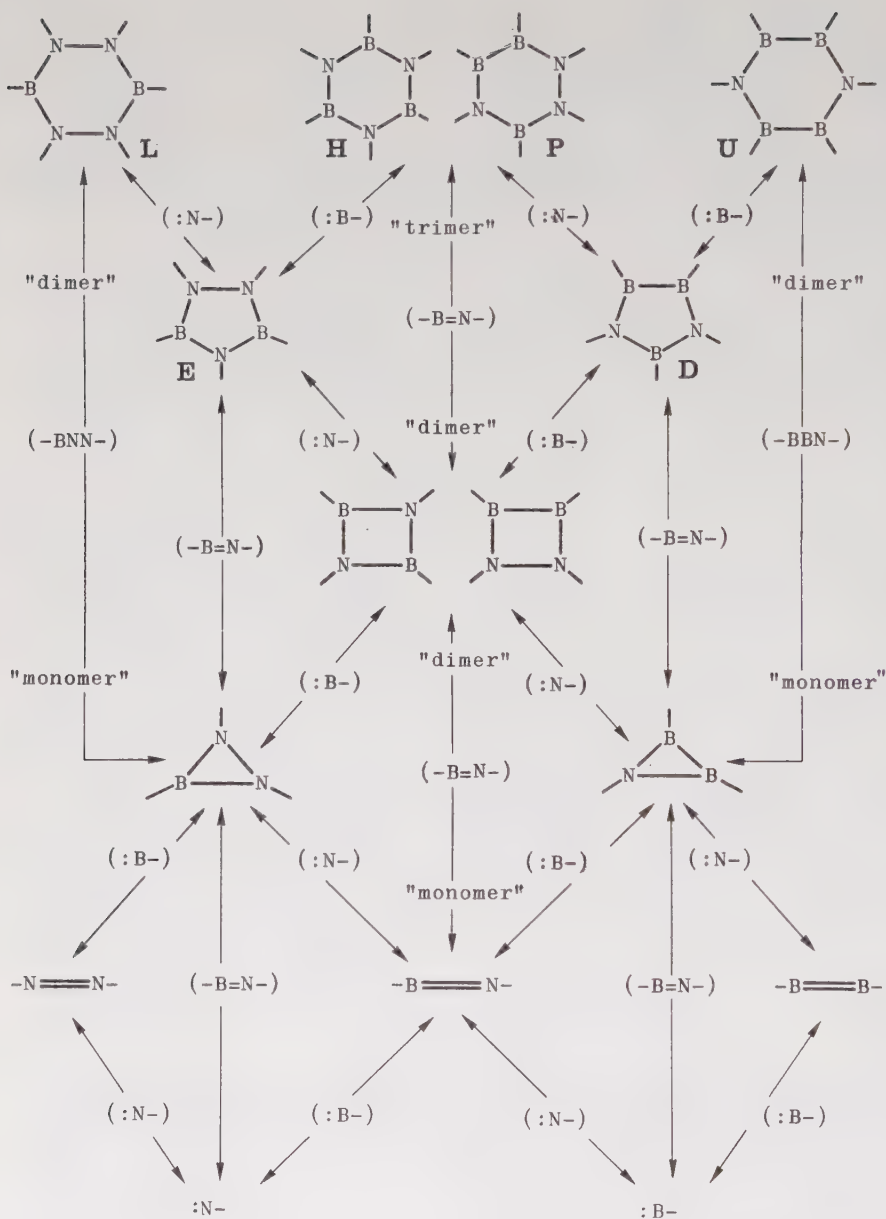
suchungen dieser Arbeit sowie die Tatsache, daß **D** bisher nur mit mesomer stark stabilisierenden Resten (NR_2) isoliert werden konnte⁸⁶⁾, gut bestätigt werden.

Es blieb zunächst die Frage offen, ob und inwieweit die Hückel-Regel Gültigkeit auch für anorganische Verbindungen hat und ob sie einfache Voraussagen über deren Stabilität und Struktur zulassen würde. Für eine Überprüfung gab es bisher nur sehr wenig Material.

Das Schema 1 zeigt eine Auswahl von Heterocyclen vom Grundtyp eines cyclischen Bisaminoborans, von denen der größere Teil erst im Laufe dieser Arbeit bekannt wurde. Das Spektrum dieser cyclischen Systeme läßt sich durch sukzessiven Austausch von >NR gegen >O oder >S noch erweitern. Es sind vor allem 5-Ringsysteme: In der ersten Reihe finden sich die 6π -Elektronensysteme **A**, **E**, **I** und **M**, darunter die partiell gesättigten 4π -Elektronensysteme **B**, **F**, **J**, **N**, **C**, **G**, **K**, **O** und **D**, sowie zum Vergleich die Sechsringe Borazin (**H**), Tetrazadiborin (**L**) und das noch unbekannte "Isoborazin" (**P**). Die aufgeführten Systeme versprechen besonders gute Möglichkeiten zur Untersuchung der Zusammenhänge von relativer Stabilität und Elektronenverteilung, sowie der Auswirkung von Substituenteneffekten, woraus man sich weitere Kenntnisse über die Natur der BN- (bzw. BO- und BS-) $(p-p)\pi$ -Wechselwirkung erhoffen kann. Von diesen Heterocyclen sind überwiegend Aryl- und höhere Alkyl-Derivate und nur in Ausnahmefällen die Grundkörper selbst bekannt. Ziel präparativer Arbeiten sollte daher die Gewinnung von Methyl- oder Wasserstoffverbindungen sein, da erst mit letzteren eine theoretische Behandlung der Systeme sinnvoll erscheint. Bei Kenntnis der Eigenschaften der Grundsysteme läßt sich dann auch der Einfluß von Substituenten mit stark induktiven oder mesomeren Effekten besser verstehen. Hinzu kommt, daß CH_3 -Derivate ebenso wie die Grundkörper für spektroskopische Untersuchungen besonders geeignet sind.

Schema 2 verdeutlicht die formale Entwicklung und die gegenseitige "Verwandtschaft" der "reinen" BN- Heterocyclen [mit maximal einfachen (B-B) oder (N-N)-Verknüpfungen] ausgehend von den Grundbau-

*) nur als $\text{C-B-N(CH}_3)_2$ -Derivat bekannt

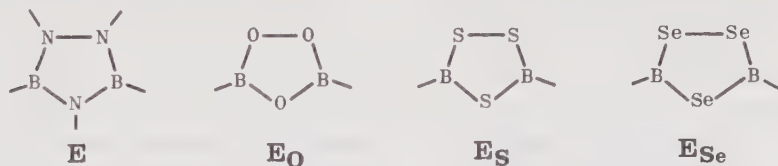


Schema 2

"Stammbaum" der einfachen BN-Heterocyclen

steinen "Nitren" (Imin):NR und "Boren" :BR über die "2-Ringe" (Azo-Verbindungen (Diimin), $RN=NR$, "Borazen", $RBNR$ und "Diboren", $RBBR$), die 3-Ringe (Boradiaziridin und Diboraziridin, den "Monomeren" der Tetrazadiborin- bzw. Diazatetraborin 6-Ringsysteme), die 4-Ringe (sym. und asym. Diazadiboretidin, dimeres "Borazen") und die 5-Ringe (Triazadiborolidin **E** und Diazatriborolidin **D** bis zu den 6-Ringen (Tetrazadiborin **L**, Borazin **H** trimeres "Borazen"), Iso-borazin **P** und Diazatetraborin **U**). Dabei nimmt das Fünfringsystem **E** neben den Sechsringen **H** und **P** mit 6π -Elektronen eine Sonderstellung unter den BN-Heterocyclen ein. Dies erklärt das besondere Interesse der vorliegenden Arbeit an diesem noch kaum erforschten B_2N_3 -Ringsystem im Hinblick einer Theorie über anorganische π -Elektronensysteme (vgl. Hückel-Regel).

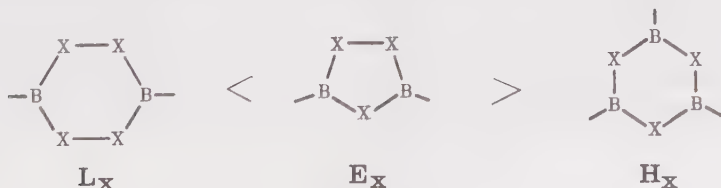
Das Studium von Fünfringsystemen des Bors, etwa der in Schema 3 aufgeführten homologen Reihe **E** bis **ES_{Se}**:



(**E_O**) 1.2.4.3.5-Trioxadiborolan^{90,88)} (1976/1973), (**E_S**) 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan^{13,92)} (1964/1969) und (**E_{Se}**) 1.2.4.3.5-Triselenadiborolan⁹³⁾ (1968).

Schema 3 1.2.4-Trihetero-3.5-dibora-cyclopentane

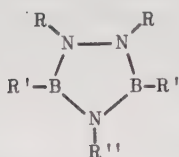
ist aber auch unter einem ganz anderen Aspekt von Interesse. Vergleicht man nämlich die thermische Stabilität oder die Bildungstendenz dieser Fünfringe **E_x** mit den entsprechenden Sechsringen **L_x** und **H_x** in Schema 4, so folgt aus vielen bisher vorliegenden experimentellen Hinweisen, daß Ringe vom Typ **E_x** (**x** = O, S, Se) bevorzugt gebildet werden.



Schema 4

Neben der Evaluation neuer synthetischer Methoden mit dem Ziel, neue cyclische borhaltige 6π - und 8π -Elektronensysteme darzustellen und ihr physikalisches und chemisches Verhalten im Vergleich mit den Borazinen und den S- bzw. O-Homologen zu studieren, spielte dieser "Stabilisierungseffekt" für die Entwicklung der vorliegenden Arbeit eine wesentliche Rolle.

Vom Verbindungstyp **E** waren bei Beginn der eigenen Untersuchungen nur die beiden B-Phenylderivate **2**⁶⁹⁾ und **1**⁷⁾ bekannt:

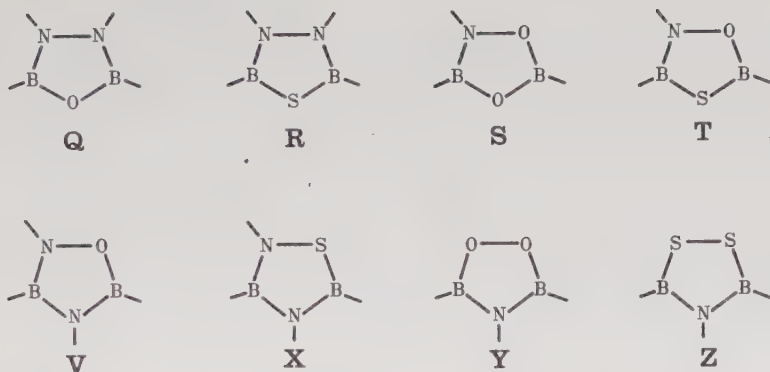


E

	R	R'	R''
1	CH ₃	C ₆ H ₅	H
2	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁

Die mögliche Funktion des Pyrrol- bzw. Cyclopentadien-(CC/BN)-homologen Systems **E** (vgl. 3.3.1, S.135) als π -Ligand für die Koordinationschemie konnten NÖTH und REGNET⁶⁸⁾ erstmals mit der Bildung des Ferrocen-analogen $[(C_6H_5BNCH_3)_2N]_2Fe$ über eine Metallierung von **1** zeigen. Jedoch besteht auch in diesem Fall Unsicherheit, inwieweit die C₆H₅-Liganden echte Eigenschaften des Systems **E** überdecken.

Erstes Ziel dieser Arbeit war daher die präparative Darstellung des Grundkörpers oder einfacher (CH₃-substituierter) Derivate des 1.2.4.3.5-Triazadiborolidin-Systems (3.3, S.135). Dabei war das Interesse auch auf die Isolierung der hetero-homologen Abkömmlinge **Q** bis **Z** in Schema 5 gerichtet (3.3.3, S.156). NH-Derivate von **E** sollten durch Protolyse oder über eine Metallierung in N-funktionelle Derivate überführbar sein (3.3.2.6, S.154), an denen besonders gut die Wirkung induktiver und mesomerer Effekte erkennbar ist; dies trifft auch auf die über B,B'-bis-(methylthio)-triazadiborolidin zugänglich gewordenen B-funktionellen Derivate²⁾ zu.



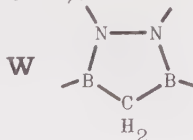
Schema 5

"1,3-Diborolidine" : Furan- und Thiophen-analoge
6 π -Elektronen BN-Fünfringsysteme:

- (**Q**) 1.3.4.2.5-Oxadiazadiborolidin, (**R**) 1.3.4.2.5-Thiadiazadiborolidin,
(**S**) 1.3.4.2.5-Dioxadiazadiborolidin, (**T**) 1.2.4.3.5-Oxathiazadiborolidin,
(**V**) 1.2.4.3.5-Oxadiazadiborolidin, (**X**) 1.2.4.3.5-Thiadiazadiborolidin
(**Y**) 1.2.4.3.5-Dioxadiazadiborolidin, (**Z**) 1.2.4.3.5-Dithiazadiborolidin

Die engen Beziehungen von **E** mit den Systemen **H** und **L** (vgl. Schema 2 und 3.1.1, S.31) erfordern eine grundsätzliche Behandlung der weitgehend bekannten Triazatriborine **H** einerseits (3.1, S.31) sowie eine eingehendere Untersuchung der noch unzureichend erforschten Tetrazadiborine **L** andererseits (3.2, S.64).

Das 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan **Es** in Schema 3, das ein ideales Ausgangssystem für viele **E**-Derivate und für die hetero-homologen Verbindungen **Q** bis **Z** in Schema 5 darstellt, sollte auch für den Aufbau neuartiger schwefelhaltiger 6-Ring-Systeme über eine Protolyse der SS-Brücke (vgl. S.165) von Nutzen sein. Durch eine Hydrazinolyse der noch unbekannten B-funktionellen Diborylmethane sollte versucht werden, das 1.2.3.5-Diazadiborolidin **W** darzustellen (3.3.4, S.164).



Über ^{11}B -, ^{14}N - und ^1H -Kernresonanz-Daten sollten Aufschlüsse über Struktur und Ladungsverteilung in den neuen Verbindungen und eventuell Hinweise auf dynamische Prozesse erhalten werden (3.4.1, S.181). Strukturelle Informationen versprachen auch massenspektroskopische Untersuchungen (3.4.5, S.225). durch sie sollten die bisher recht spärlichen Kenntnisse über Fragmentierungen von borhaltigen Heterocyclen erweitert werden. Schließlich sollten mit Hilfe von MO-Rechnungen und He(I) -Photoelektronenspektren die Ladungsverteilung und die Struktur der neuen Heterocyclen (in der Gasphase) ermittelt und mit den übrigen Daten korreliert werden (3.4.1, 3.4.2 und 3.4.3, S.190).

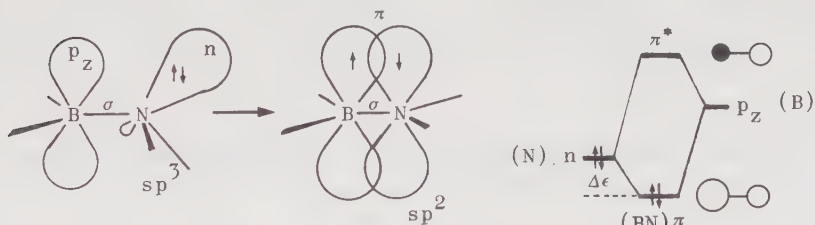
2 Vorbetrachtung

2.1 Zur Cyclisierung von Boranderivaten

2.1.1 Die Bindung des Bors mit Vb- bis VIIB-Elementen

2.1.1.1 Struktur und Eigenschaften

Das chemische Verhalten von Verbindungen des dreibindigen Bors, das im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Interesse ist, wird hauptsächlich durch seine elektrophilen Eigenschaften bestimmt, die aus der Elektronenlücke eines nicht besetzten p -Orbitals am Bor resultieren. Ist Bor jedoch an ein Atom wie Stickstoff gebunden, das über ein freies, nichtbindendes Elektronenpaar (n) verfügt, so kann dieses zu einer $(p-p)\pi$ -Donor-Rückbindung mit dem leeren, energetisch tiefliegenden Bor- (p_z) -Orbital Anlaß geben (Auffüllung des "Elektronensextetts"), vgl. Schema 6.



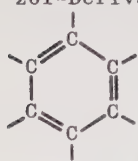
Schema 6

Für maximale Überlappung ist eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs erforderlich^{*)}. Die dazu notwendige Promotionsenergie wird von der stärkeren $BN-(\pi)$ -Wechselwirkung leicht aufgewogen, durch die das BN -System eine beträchtliche Stabilisierung $\Delta\epsilon$ erfährt, wie die schematische Kombination der Atomorbitale in Schema 6 (rechts) zeigt. Sie wurden von BOCK und FUSS¹⁵²⁾ an Hand von PE-spektroskopischen Untersuchungen experimentell bestätigt. Auch Bestimmungen der Kraftkonstanten f_{BN} ²⁰³⁾ des Dipolmoments, der BN -Rotationsschwelle und nicht zuletzt Strukturanalysen legen nahe, daß die BN -Bindung in Aminoboranen durch eine BN -Doppelbindung beschrieben werden muß. Vergleiche zwischen

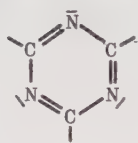
*) Die Auffüllung der Elektronenlücke am Bor kann auch durch eine (intermolekulare) Adduktbildung (Polymerisation, bzw. Cyclisierung) unter sp^3 -Hybridisierung des Bors und Stickstoffs erfolgen. Dies läßt sich auch als eine Eigenart dieser stark polarisierten Doppelbindung interpretieren.

BN- und isoster aufgebauten C=C-Verbindungen liegen auf der Hand. Die CC/BN-Analogie hat zwar als heuristisches Prinzip eine gewisse Bedeutung, doch sind in Bezug auf das chemische Verhalten die stark polaren BN-Bindungen in den Aminoboranen viel weniger mit den unpolaren C=C-Bindungen in den Olefinen vergleichbar als vielmehr mit den ebenfalls polaren Hetero-Kohlenstoff (C=x-) -Doppelbindungen in den Carbonyl-Verbindungen, insbesondere den Carbonsäurederivaten.

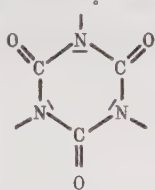
Anders ausgedrückt heißt das, daß z.B. die chemischen Eigenschaften von Borazinen **H** viel näher mit denen der Triazine (II) oder Cyansäuren (III) als mit denen des Benzols (I) verwandt sind, obwohl eine erstaunliche Parallelität der physikalischen Eigenschaften vergleichbarer Borazin- und Benzol-Derivate zu verzeichnen ist^{122,123}).



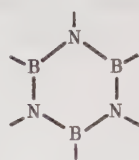
(I)



(II)



(III)



H

Eine B-x-Bindung (x = Element VB bis VIIb) läßt sich, wie wir am Beispiel von x = N näher erläutert haben, als dipolare Doppelbindung beschreiben, die einen mehr oder weniger elektrophilen Charakter am Bor und nucleophilen Charakter am Atom x aufweist.

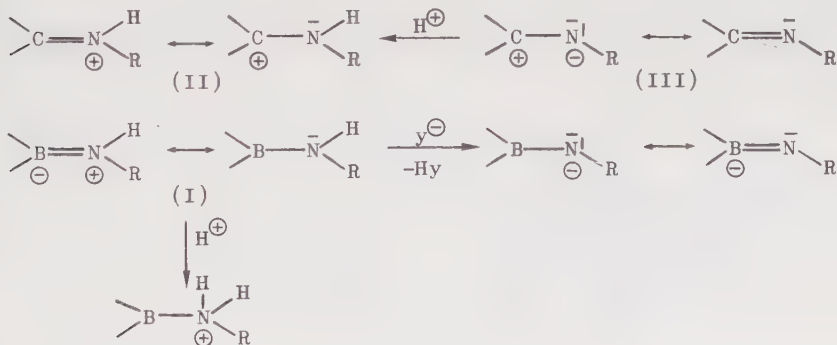
Diese auch von der organischen Carbonylchemie her bekannten biphilen Eigenschaften polarer Hetero(doppel)bindungen werden vom relativen Säure-/Base-Charakter der jeweils kombinierten Heterogruppen R_2B^+ und x^- bestimmt. Der Grad der Polarität und verbunden damit die Reaktivität einer B-x-Bindung wird beeinflusst

- 1) durch die Differenz der Atom- bzw. Gruppenelektronegativität von R_2B und x,
- 2) von der Energiedifferenz der in Wechselwirkung tretenden p-Orbitale (d.h. dem Grad der (p-p) π -Rückbindung),
- 3) der B-x-Bindungslänge,
- 4) der Polarisierbarkeit von x,
- 5) von sterischen Einflüssen (Verdrillung, Verzerrung, d.h. dem Einfluß der Hybridisierung).

Ein Bor-Atom stellt trivial gesehen ein "Kohlenstoff"-Atom mit fehlendem Kernproton dar, womit sich sp^2 -hybridisierte Bor(III)-Verbindungen als "ungeladene" Carboniumionen verstehen lassen. Diese Betrachtungsweise, die ihren Niederschlag auch in der Korrelierbarkeit von $\delta^{11}\text{B-}/\delta^{13}\text{C-NMR}$ -Daten B/C⁺-homologer und -isosterer Verbindungen¹¹³⁾ findet, erweist sich für das Verständnis der Chemie von Bor(III)-Verbindungen als nützlich. Diese sollten daher auf Grund der fehlenden positiven Ladung und der damit verbundenen Bindungsaufweitung im Vergleich zu den Carbonium-Ionen ein "weicherer" Säure-Verhalten zeigen.

Daß Carbonium-Ionen - ausgehend vom Methylium - (CH_3^+) bis hin zum Guadinium-Ion ($\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$) - durch (+)M-Substituenten bekanntlich stark stabilisiert werden, findet in der (p-p) π -Rückbindung der Bor(III)-Verbindungen ein direktes Analogon.

Die vergleichbare "Carbonylaktivität" von Aminoborane (I) sollte daher nach Schema 7 zwischen die eines Imins (III) und eines aktivierten Iminium-Kations (II) einzuordnen sein.



Schema 7 Zur "Carbonylaktivität" B/C⁺-homologer Stickstoffbasen.

Durch eine weitere Protonierung von (I)* wird seine "Carbonylaktivität" auf Grund der Blockierung seines rückbindenden Elektronen-paares am Stickstoff ($sp^2 \rightarrow sp^3$) und einer Verstärkung des induktiven Effekts zusätzlich erhöht; derartig aktivierte Zwischen-

*) vgl. Schema 7

stufen wie IV (vergleichbar mit (I) oder (V) in Schema 8(a) oder (VIII) in Schema 8(b) sind in Analogie zur Protonen-katalysierten Aktivierung der Schiff'schen Basen (III) auch für die Chemie der Aminoborane von großer Bedeutung (s.S.41)⁵¹⁾.

2.1.1.2 Synthese und Reaktionen der Hetero-Bor-"Doppelbindung"

Die schon formal große Ähnlichkeit von Boranen $RB \begin{smallmatrix} \swarrow x \\ \searrow y \end{smallmatrix}$ mit $O=C \begin{smallmatrix} \swarrow x \\ \searrow y \end{smallmatrix}$, also mit Derivaten der Kohlen- bzw. mit $y = R$ der Carbonsäuren, bietet auch bezüglich chemischer Reaktionsweisen nützliche Vergleichsmöglichkeiten (z.B.: $RB(NHR)_2/O=C(NHR)_2$). Die wichtigsten Reaktionen der Carbonyl-Verbindungen, insbesondere der Carbonsäure-Derivate stellen Additions- oder Substitutionsreaktionen dar, die über einen Basen- oder Säure-katalysierten Additions-/Eliminierungs-, also Kondensationsmechanismus, ablaufen. Diese lassen sich formal auf Verbindungen des sp^2 -hybridisierten Bors mit Elementen der Vb- bis VIIb-Gruppe des PS. übertragen.

Gängige Synthesemethoden zu neuen Bor-Element-Verknüpfungen unter Austausch eines Restes x gegen einen Rest y nach (1) verlaufen daher über eine Addition und Eliminierung nach einem Kondensationsmechanismus (A/E).

Die allgemein formulierte heteropolare Substitutions- oder (Kondensations)-reaktion (1)



mit

x, y = Hal, H, OR, NR₂, SR, PR₂ etc.

a = H, SiR₃, BR₂, P(=y)R₂, RC=O, Metalle (z.B. Li)

R = H, Organyle, x, y

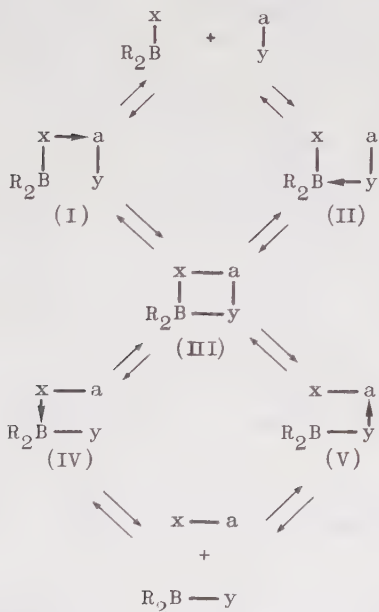
(diese Abkürzungen gelten auch im weiteren Text)

ist eine Säure/Base-Reaktion des weit verbreiteten Reaktionstyps AB/CD $\rightarrow$ AD/BC. Die an der Reaktion paarweise beteiligten Spezies (R_2B-x , $a-y$) sind heteropolar leicht spaltbare, biphile Verbindungen, die auch als "funktionell substituierte" Säure/Base Paare bezeichnet werden können.



Sie reagieren nach (1a) formal unter Dissoziation und inverser Rekombination bzw. nach Schema 8(a) unter Addition und Eliminierung, d.h. in Summa nach (1) unter Austausch ihrer jeweils komplementären sauren ($a^{\oplus}/R_2B^{\oplus}$) bzw. basischen ($x^{\ominus}/y^{\ominus}$) Reste und unter Bildung ihres korrespondierenden, schwächeren Base/Säure-Paares ($y-BR_2/a-x$).

Da die A/E-Reaktion (1) in Erweiterung auf zweifach-Substitutionen im Prinzip auch die Grundlage für cyclische Verknüpfungen, also für den Aufbau von Heterocyclen (vgl. Schema 9, S.18) darstellt, sei für sie in Schema 8(a) und 8(b) ein allgemeines Reaktionsschema in Form von Gleichgewichten über die Zwischenstufen (I) bis (V) angegeben. Dabei sollten solche Addukte als Zwischenstufen auftreten, deren Bildung in Abhängigkeit von der jeweiligen Basenstärke von x bzw. y in Bezug zur jeweiligen Säurestärke ihrer Komplemente R_2B bzw. a thermodynamisch am günstigsten sind. Das ist mit der Isolierung stabiler Addukte - vor allem der in Schema 8(b) - belegt.



Schema 8(a)

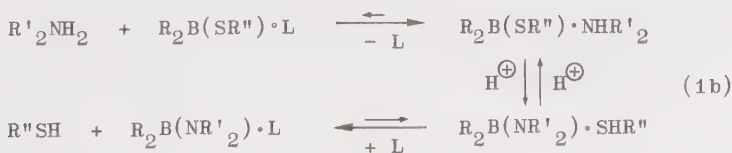
Möglicher Reaktionsverlauf einer Kondensation (Substitution) an Boranen (allgemein), s. auch Sonderfälle im Schema 8(b)
(x,y und a vgl.(1), S.12)

Die Gleichgewichtslage zwischen den einzelnen Reaktionsstufen wird sich je nach den thermodynamischen Gegebenheiten oder durch Abtrennung einzelner Komponenten einstellen, so daß Reaktionen in beiden Richtungen möglich sind.

Stellt x eine elektronegative aber gute Abgangsgruppe (Anion einer starken Säure) z.B. Halogenid und y eine Base z.B. NR_2 dar, so kann es nach Schema 8(b) auch zur Bildung thermodynamisch stabiler Addukte (II) oder Boronium-Salzen vom Typ VI bis X kommen, die je nach Ausgangspunkt erst im Überschuß von HNR_2 oder HHal mit der Abspaltung von Ammoniumsalzen zu R_2BNR_2 bzw. R_2BHal weiterreagieren. Die Aminolyse von Borhalogeniden bietet daher nur bei der Darstellung einfacher Aminoborane mit weniger wertvollen Aminen Vorteile.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse nimmt in der Reihe Borhydride Boramide (Umaminierung) Borthiolate beträchtlich zu. Während die H_2 -Abspaltung aus Amin-Boran-Addukten (Borazanen und Cyclotriborazanen) erst bei Temperaturen über 180°C erfolgt und die Umaminierung von Aminoboranen, eine typische Verdrängungsreaktion, nur bei genügend großen Siedepunktsdifferenzen oder Basizitätsunterschieden der austauschenden Amine zu einer eindeutigen Gleichgewichtsverschiebung führt, verläuft die Aminolyse von BS-Verbindungen in der Regel ausgesprochen glatt¹⁰⁷⁾. Sie erfolgt meist bei Temperaturen unter 0°C , ohne störende Wärmetönung oder Adduktbildung im Gegensatz zu den Borhalogeniden.

Gründe für den bei Normaltemperatur weitgehend homogenen Reaktionsverlauf der Aminolyse von BS-Verbindungen lassen sich in einer leichten Umwandlung der Amin-Alkylthioboran-Addukte¹⁴⁸⁾ $\text{R}_2\text{B}(\text{SR}'') \cdot \text{NHR}'_2$ in die prototropen Mercapto-Aminoboran-Addukte $\text{R}_2\text{B}(\text{NR}'_2) \cdot \text{SHR}''$ und deren schnellen Dissoziation sehen. Jedoch spielt die Polarität des Lösungsmittels sowohl bei der Protonenübertragung wie bei der Dissoziation in die Endprodukte für die Gleichgewichtsverschiebung nach (1b) eine entscheidende Rolle.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{SCH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$; $\text{L} = \text{Lösungsmittel}$

Die geringe Acidität der Mercaptane verhindert die Bildung stabiler Ammoniumsalze oder Boroniumsalze des Typs (VI) bis (X), so daß nucleophile Lösungsmittel wie Äther oder Acetonitril Mercaptane aus ihren Komplexen leicht verdrängen können. Abgesehen von einer Geruchsbelästigung bieten jedoch BS-Verbindungen für die Heterocyclen-Synthese (vgl. Erläuterungen zu Schema 9, S.18) eine Reihe von Vorteilen, auf die in Kap. 3.1.2.1, S.34 eingegangen wird.

Umsetzungen von Metallamiden zu BN-Verbindungen sind der Aminolyse von BS-Verbindungen in der Regel nicht vorzuziehen, da Nebenreaktionen häufig zu schlechteren Ausbeuten führen. Allein die Silanzerspaltung durch Borhalogenide - aber auch durch Bor-Schwefel-Verbindungen findet als homogene Reaktion zur bequemen Darstellung von BN-Verbindungen wegen ihrer Variabilität eine immer breiter werdende Anwendung.

2.1.2 Cyclooligomerisationen einfacher Bor(III)-Ketten Wege zum Aufbau von Bor(III)-Heterocyclen

2.1.2.1 Cyclokondensationen

2.1.2.1.1 Voraussetzungen

Cyclooligomerisationsreaktionen zur Synthese "anorganischer" Heterocyclen lassen sich nach Cyclokondensationen und dipolaren Cycloadditionen unterscheiden. Ganz allgemein gilt als Voraussetzung für Cyclisierungen oder periodische Verknüpfungen das "Axiom der Bivalenz". Somit sind heteropolare Substitutionen (1), S.12, als Kupplungsreaktionen cyclischer Verknüpfungen, d.h. Cyclokondensationen, nur dann möglich, wenn die zu verknüpfenden "Elemente" (Moleküleinheiten)

- 1) komplementäre Reaktionspaare (z.B. Säure/Base) bilden, die
- 2) mindestens je zwei substituierbare (nach Addition eliminierbare) Gruppen tragen.

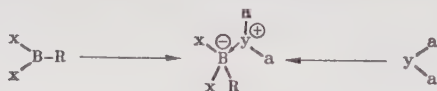
Spezies, die diesen Voraussetzungen einer Cyclokondensation nach Schema 9 genügen, sind:

- 1) zweifach homofunktionell substituierte Säure/Base-Paare (1) (vgl. S.12) vom Typ $x\text{-BR-}x/a\text{-y-a}$ (mit den komplementär kombinier- und eliminierbaren Resten a/x)
- 2) deren Addukte (Ia)
$$\begin{array}{c} x > \overset{\oplus}{\text{BR}} - y < a \\ x > \text{BR} - y < a \end{array}$$
 oder
- 3) die aus (Ia) zumindest formal durch Eliminierung von $a-x$ als Primärkondensationsprodukte abzuleitende "dipolare" oder biphile Verbindung (II) mit zwei heterofunktionellen zueinander komplementären Resten a/x , d.h. ein "intramolekulares Reaktionspaar" vom Typ $x\text{-BR-y-a}$ bzw. auch $x\text{-BR-c-y-a}$ (c = beliebige Kette), das sowohl das saure ($x\text{-BR-}$) wie das basische ($a\text{-y-}$) Kondensationszentrum in einem Molekül vereinigt.
- 4) deren inter- oder intra-molekularen Cycloaddukte (III)
$$[x\text{-}\overset{\oplus}{\text{BR}}\text{-y-a}]_n$$
- 5) Dipole (V) RB=y , die sich formal durch $(a-x)$ -Eliminierung von II ableiten. Sie sind von Haus aus bivalent und unter Aufrichtung ihrer Mehrfachbindung zu Cycloadditionen verwendbar.

2.1.2.1.2 Einfluß der Substituenten auf Reaktivität und Reaktionsverlauf

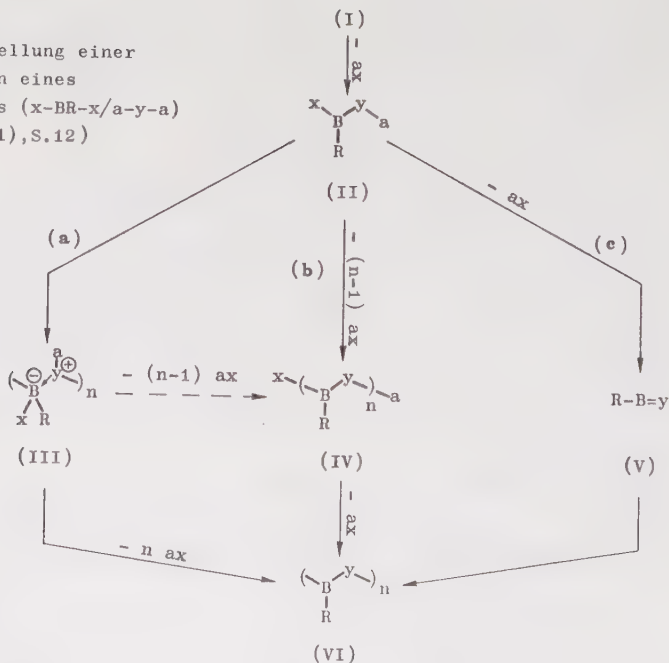
Der einfachste und häufigste Fall einer gleichzähligen Verknüpfung gleichartiger "geminal"-difunktionaler Säure/Base-Paare, einer $[-a-]/[-y-]$ - Kondensation*), führt zu den vor allem in der anorganischen Chemie charakteristischen geradzähligen, in der Regel 6-gliedrigen, Ringsystemen $(ay)_3$, in denen elektronegative, elektronenreiche, basische Gruppen (...x, y, z : z.B. NR, O, S u.a.) mit elektropositiven, elektronenarmen, sauren Gruppen (a,b,c ...: z.B. BR, SiR₂, AlR, P(=y)R u.a.) alternieren.

Am Beispiel der Bildung von $(RB-y)_n$ (VI) aus $x-BR-x$ / $a-y-a$ (I) sei in Schema 9 ein allgemeines Reaktionsschema angegeben, das die prinzipiell drei verschiedenen Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs von Cyclokondensationen nach (a), (b) und (c) aufzeigen soll:



Schema 9

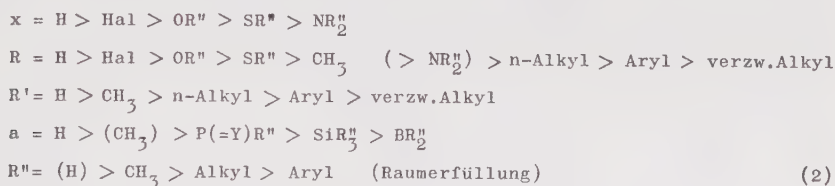
Allgemeine Darstellung einer
Cyclokondensation eines
Säure/Base-Paares ($x-BR-x/a-y-a$)
(x,y und a vgl.(1),S.12)



*) Erklärung der Symbole s.S.25

Das über ein Primäraddukt (Ia) durch Abspaltung von $[a-x]$ entstehende Primärkondensationsprodukt II stellt als heterofunktioneller "Dipol" das eigentliche Bauelement der Hetero-Ringsysteme (VI) dar und nimmt in Bezug auf die Reaktions-Verzweigung nach (a), (b) oder (c) eine Schlüsselstellung ein. II kann wie bei dipolaren Verbindungen nicht anders möglich nur "isotaktisch", d.h. nur durch Säure/Base-Kombination in einer Art "Kopf-Schwanz"-Mechanismus oligomerisieren und cyclisieren und so zu der charakteristischen und einzig möglichen alternierenden Anordnung der Heteroelemente führen.

Verbindungen des Typs II wie z.B. $x-BR-NR'-a$ sind in vielen Fällen als Monomere nicht sonderlich stabil und daher nur schwer zu fassen, wie K. BARLOS ¹⁵⁾, T. TÄGER ^{8a)} und W. STORCH ¹⁷⁶⁾ an verschiedenen Beispielen zeigen konnten, vgl. S. 38 und S. 62. Sie neigen mit steigender Polarität, d.h. steigender Acceptor-Fähigkeit des Bors und Donor-Fähigkeit des Stickstoffs, zu einer Dimerisation oder Trimerisation nach (a) in die teilweise sehr stabilen Cyclodiborazane bzw. Cyclotriborazane (III), in einigen Fällen ist auch Polymerisation möglich. Diese Tendenz wird nach (2), abgesehen von I- und M-Effekten im wesentlichen von der Raumerfüllung der Reste x, R, R', und a in $x-BR-NR'-a$ (II) beeinflusst, also Faktoren, die eine Adduktbildung stark hemmen oder begünstigen:

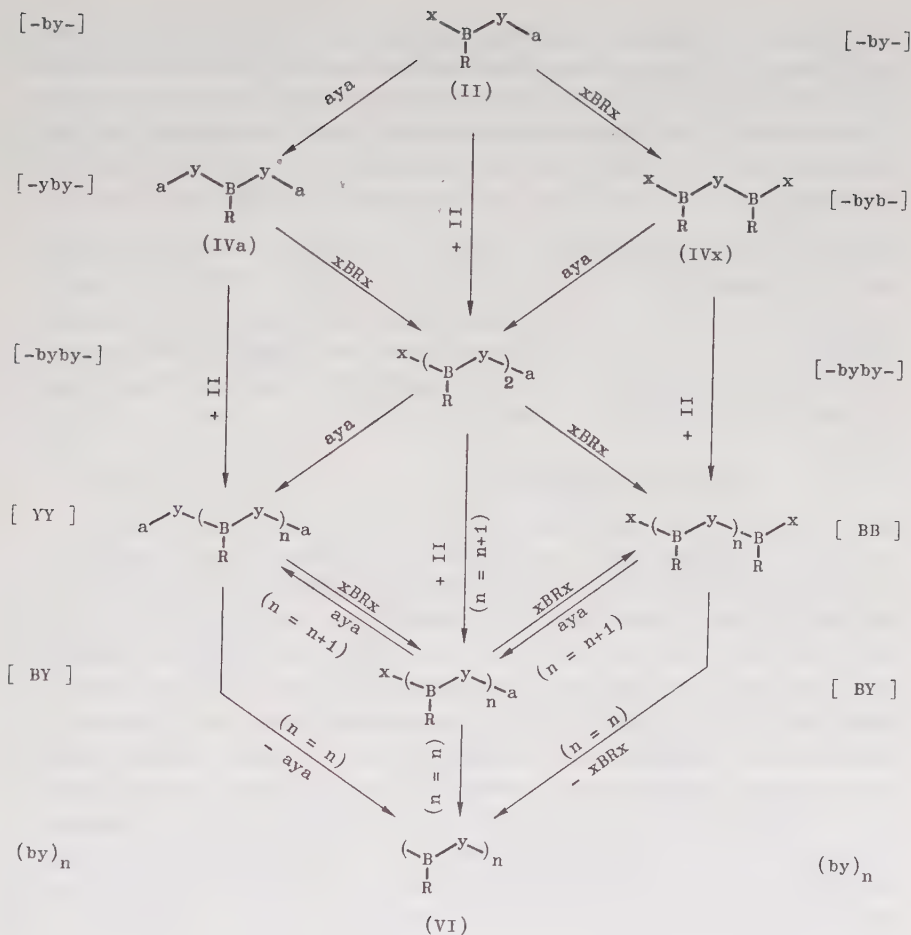


Variiert man ausgehend von der ganz links stehenden Substituentengruppe in (2) (z.B. : x, R, R', a, R'' = H) - dem Bereich stabiler Cyclotriborazane (III)¹⁶⁸⁾ - einzelne Substituenten von II schrittweise mit den in der Reihe weiter rechts stehenden größeren Resten, so gelangt man allmählich in einen Bereich abnehmend stabiler Di- oder Trimerisate (III), die mehr oder weniger mit ihren Monomeren (II) im Gleichgewicht stehen und schließlich nur monomer vorliegen. Der Übergangsbereich (a)/(b), in dem sowohl III wie II nebeneinander existieren und den wir beispielsweise mit R, R' =

CH_3 und $\text{a-x} = \text{H-SCH}_3$ oder $\text{Hal-Si}(\text{CH}_3)_3$ erreichen, bietet die günstigsten Bedingungen für Kondensationsreaktionen von Bor(III)-Verbindungen und damit auch für die Bildung von $(\text{RBNR}')_3$ (VI). Hier nähert sich nämlich der Reaktionsverlauf ausgehend von (a) mit seinen stabilen Addukten (III) dem formalen Mechanismus nach (b). Bei Einführung großer (in (2) rechtsstehend) oder mehrerer mittlerer Reste (a, x, R, R', oder R") an II gelangt man schließlich zu einem "stabilen" II, das unter Normalbedingungen nicht mehr zu Assoziationen und damit auch nicht mehr zu Cyclisationen fähig ist, es sei denn, es gelänge nach (c) eine intramolekulare Abspaltung von a-x unter Bildung aktivierter Dipole $\text{RB=NR}'$ (V), "Borazin" ¹²⁰, wofür es jedoch bis jetzt keine eindeutigen experimentellen Belege gibt (s.u.), da die Stabilisierung der Dipole weit drastischere Maßnahmen erforderlich macht.

Die Gründe für die relative "Instabilität" von II unter glatter Bildung von Kondensaten nach (b) im Übergangsbereich liegen auf der Hand: Die Adduktbildung zu III ist zum einen noch nicht so weit erschwert, daß sie wie im Fall (c) unterbleibt (zu hohe Aktivierungsenergie), und zum andern aber auch nicht thermodynamisch so stark begünstigt, daß sie wie in Fall (a) eine so große "Energiesenke" darstellt, die eine Dissoziation in das Monomere verhindert. Vielmehr ist der Fall (b) mit mäßig stabilen Addukten (III) und der Einstellung von Gleichgewichten gekennzeichnet. Verbunden mit den größeren Resten beim Übergang von (a) nach (b) sinkt gleichzeitig auch die Aktivierungsenergie einer Eliminierung von a-x, die außerdem mit größeren $[-a]$ z.B. $-\text{SiR}_3$ als auch mit größeren $[-x]$ z.B. $-\text{SR}$ im Vergleich zu $\text{ax} = \text{H}_2$ oder HHal zu einer stärkeren sterischen Entlastung führt, und somit eine Kondensation begünstigt. Es läßt sich mit einer stärkeren Nivellierung des gesamten Energieprofils der Reaktionskoordinate in Richtung auf (b) in Schema 9 beschreiben.

Während die Bildung von VI nach (a) über das Cycloadditionsprodukt III verläuft, ist der idealisierte Reaktionsverlauf nach (b) durch eine mehrstufige "Kopf-Schwanz"-Kondensation über die Oligomeren IV, bzw. nach Schema 10 auch über die Ketten IVa und IVx, gekennzeichnet, die erst bei einer bestimmten Länge z.B. $n=3$ zu VI cyclisieren. Wegen seiner allgemeinen Bedeutung für die Aufstellung



[BB] = [-(by)_nb-], [BY] = [-(by)_n-], [YY] = [-y(by)_n-]

[-b] = x-BR, [-y] = a-y; a, x, y, R (vgl. (1) S.12)

(Jeder Kondensationsschritt ist durch Eliminierung von a-x begleitet)

Schema 10 Allgemeines Cyclo-Kondensations-Schema
(in Erweiterung von Schema 9(b))

von Synthese-Schemata von Heterocyclen - z.B. für einen gezielten Aufbau aus isolierbaren Zwischenstufen - ist der Reaktionsverlauf nach (b) in Schema 10 noch in weiteren Einzelschritten dargestellt. (vgl. Borazin-Bildung nach (16) und Schema 15, S.61 Tetrazadiborinbildung nach (44) und Schema 20, S.99 Bildung der Triazadiborolidine nach (80) und Schema 27, S. 144.

Daß aktivierte Zwischenstufen (RB=y) (V) nach (c) bei leicht abspaltbaren Gruppen a/x begünstigt sind, konnte PAETZOLD²⁰⁵⁾ durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Dipolen sowie durch Isolierung von Diazadiboretidinen zeigen. Jedoch reichten sterische Schutzgruppen bislang nicht aus, langlebige, monomere Einheiten des Borazins eindeutig nachzuweisen.

2.1.2.2 Dipolare Cycloaddition

Die Reaktionen der Zwischenstufe RB=y (V) nach (c), Schema 9, lassen sich wegen ihrer Besonderheit zu einer eigenständigen Darstellungsmethode für Heterocyclen, der dipolaren Cycloaddition zusammenfassen. Anders als die Kondensation umschließt die Cycloaddition alle Reaktionen, die durch bloße Addition ohne formale Eliminierung zu Bor(III)-Ringverbindungen führen (3) und (4). Koordinative Additionen mit diskreter Ladungstrennung (Addukte) sind dadurch ausgeschlossen. Die als Ausgangsverbindungen einsetzbaren monomeren Spezies RB=y sind jedoch, wie sich am Beispiel von ClBO¹¹⁸⁾, HBS¹¹⁹⁾ und anderen zeigen läßt, nur bei höheren Temperaturen in der Gasphase existent. Es ist andererseits aber keine unabdingbare Voraussetzung, daß RB=y monomer vorliegen muß, um als (formales) 1.2-dipolares Agens an Cycloadditionsreaktionen teilzunehmen.



Im Gegensatz zu einer rein thermischen Depolymerisation sollten starke Dipole nach (5) direkt monomere oder oligomere Teile aus einem Ring (RB-y)_n herauslösen und somit indirekt eine Depolymerisation bewirken.



Reaktionen dieser Art sind als Dipol-Einschub-Reaktionen ($k=n$, $l=1$) oder als Dipol/Dipol-Austauschreaktionen ($k=n-1$, $l=1$) bekannt (vgl. 3.2.3.7, S.107). Weiterhin können auch die Ringsysteme selbst unter Austausch und Umorientierung ihrer formal ungesättigten dipolaren Einheiten nach (6) miteinander reagieren (vgl. Reaktion (63), S.112).



Sonderfälle dieses Reaktionstyps stellen die dipolaren Ringverengungs- oder -erweiterungs-Reaktionen dar (z.B. von Diazadiboretidinen in Triazatriborinen). Doppelte Umsetzungen nach (6) können nach (6a) auch zum Austausch von Einzelgliedern führen:



2.1.3 Regeln zur abgekürzten Beschreibung von dipolaren Reaktionen

2.1.3.1 Problematik

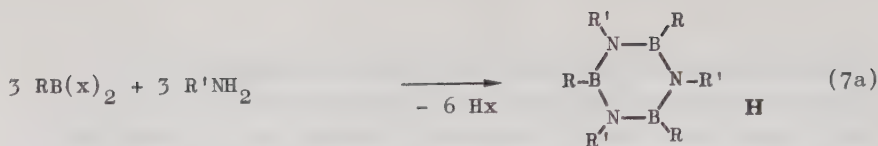
Betrachtet man die drei binären homo-Cyclokondensationsreaktionen^{*)} von $RB(x)_2[-a-]$ mit den drei Basen $[-y-]$, $[-yy-]$ und $[-yccy-]$ so zeigt sich der Einfluß der unterschiedlichen "Länge" der Basen^{**)} auf die Zahl der Kondensationsschritte und damit auf die Symmetrie der entstehenden Ringe **H**, **L** und **B** (7).

Die ausgesprochene Stabilität fünf- und sechsgliedriger Ringe ist dafür verantwortlich, daß z.B. eine gleichzählige (1+1)-Paarung $[-a-]/[-y-]$ nach (7a) "trimer" zu **H** $(ay)_3$ cyclokondensieren, während die ungleichzähligen (1+2)- und (1+4)-Paarungen $[-a-]/[-yy-]$ und $[-a-]/[-yccy-]$ nach (7b) "dimer" zu **L** $(ayy)_2$ bzw. nach (7c) "monomer" zu **B** $(ayccy)^{***})$ in Ringe übergehen.

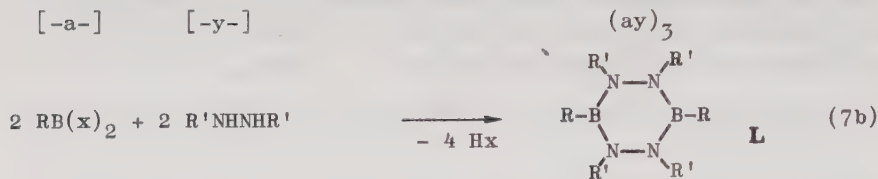
*) Für die einfachste und häufigste Kondensation, die sich aus einer "reinen" Paarung (Kombination von Säure/Base-Paaren der gleichen Sorte) ergibt, schlagen wir wegen ihrer "iso"-dipolaren periodischen Reaktionsprogression die Bezeichnung iso- oder homo-Cyclokondensation vor (sie ist aber nicht mit einer homo-funktionellen Kondensation zu verwechseln: $2 R_2B-x-H \longrightarrow R_2B-x-BR_2+H-x-H$), im Gegensatz zu "gemischten" Paarungen, die wir hybrido- oder hetero-Cyclokondensation nennen.

**) gilt analog für Säuren

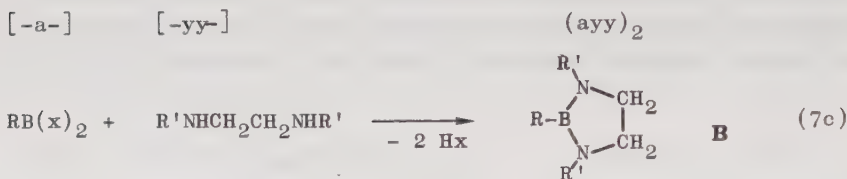
***) Das Produkt **B** läßt sich auch als "dimer" {hetero}-kondensiertes System aus $RB(-x)_2, x-CH_2CH_2-x$ und $R'NH_2: [-a-]/[-cc-]/2[-y-]$ auffassen. Praktische Bedeutung hat dieser Fall jedoch nur bei Cycloadditionen, in denen man das Äthylenimin ($R'NCH_2CH_2$) als $\overline{ycc}-(1,3)$ -Dipol einsetzen kann.



[-a-] [-y-]



[-a-] [-yy-]



[-a-] [-yccy-]

(ayccy)

Wie man aus der Symmetrie der Produkte (**H**, **L**, **B**) leicht erkennen kann, ist bei homo-Cyclokondensationen symmetrischer Säure/Base-Paare die Zahl der Kondensationsschritte (*n*) mit der Drehachse (*C_n*) auf der "Ringebene" bzw. mit der Zahl der Symmetrieelemente (*C₂* oder *σ_v*) innerhalb der "Ringebene" (ausgenommen der Zusatz-Symmetrieelemente (*σ_h* oder *C_i*)) identisch. Bei weniger symmetrischen Säuren oder Basen (z.B. RNHOH) nimmt die Zahl der Symmetrieelemente in der "Ringebene" entsprechend ab, während bei einer hetero-Cyclokondensation (Co-kondensation verschiedener Säure/Base-paare) die Drehachse (*C_n*) meist ganz verlorengeht.

Zur ausführlichen Beschreibung einer Cyclokondensation bedarf es also neben der Anzahl und Art der teilnehmenden gleichen oder verschiedenen Säure/Base-Paare auch der Angabe über Zahl und Folge von Reaktionsschritten, die schließlich zu bestimmten Produkten führen. Dabei unterscheiden sich die Reaktanden nicht nur nach Zahl und Art ihrer Zentralatome und Reaktionszentren sowie deren unterschiedlicher Substitution, sondern auch nach der jeweiligen Anordnung (Reihenfolge und Abstand innerhalb einer Kette) aus der sich wesentliche Merkmale der Reaktanden für ihre Verwendung als

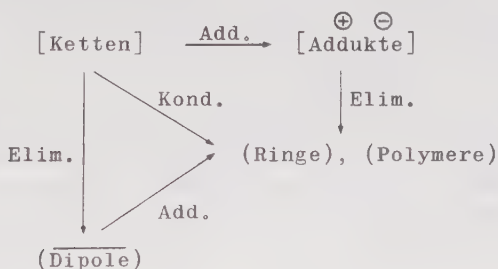
Kondensationsbausteine, nämlich ihre "Länge" und Symmetrie ergibt. Zusätzlich sind Angaben über die Art der abzuspaltenden Reste (homo- oder heterofunktionell) oft wünschenswert.

Ähnlicher Unterscheidungen bedarf es auch für die an Cycloadditionen beteiligten Dipole.

Die Intention, aus einer Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten innerhalb der Cyclokondensations- und Cycloadditionsreaktionen eine bestimmte Reaktionsweise oder eine bestimmte Zwischenstufe eindeutig und dennoch überschaubar und einfach zu bezeichnen, macht die Einführung einer Nomenklatur in Form einer abgekürzten symbolischen Schreibweise erforderlich.

2.1.3.2 Allgemeine Definition, Symbole

Entsprechend der (logischen) Verknüpfung von Kondensation, Addition und Eliminierung



unterscheiden wir prinzipiell Ketten, Dipole und Ringe^{*)}.

Diese lassen sich allgemein repräsentieren durch eine ihren (sequentiellen) chemischen Aufbau abbildende (kopierende) Folge von Buchstaben (abyx...)**), in der jeder Buchstabe ein bestimmtes Einzelglied (Atom, Atomgruppe, Moleküleinheit) des Molekülverbandes symbolisiert.

Dabei werden saure Zentren (>BR , >C=O , >SiR_2 etc.) mit den Anfangsbuchstaben (a,b,c...) und basische Zentren (>NR , >O , >S etc.) mit den Endbuchstaben (...x,y,z) des Alphabets dargestellt. Neutrale Glieder werden je nach Eindeutigkeit mit einem noch nicht belegten Buchstaben angegeben. Um auch längere Gruppierungen

^{*)} Addukte sind als eine besondere Zustandsform (Assoziante) von Ketten manchmal auch von cyclischen Ketten (Ringen) zu betrachten.

^{**) Zur Vermeidung von Verwechslungen mit anderen häufig vorkommenden Abkürzungen verwenden wir kleine Buchstaben.}

($a_i x_j b_k \dots$) vereinfacht darstellen zu können, gibt man ihre Länge, d.h. die Zahl ihrer Einzelglieder, $m = i, j, k, \dots$, durch eine rechts von ihr hochgestellte Ziffer (m) an: $(axbz \dots)^m$. m bezieht sich auf ein links stehendes Element oder eine links stehende - durch zwei gleichrangige Klammern begrenzte - geschlossene Gruppe von Elementen und Untergruppen: c^m , $(ab((xb)y)_k)_n^m$. Ein gleichrangig auftretender Multiplikationsfaktor (n) gilt gegenüber der hochgestellten Längenangabe (m) als untergeordnet z.B.: $(ay)_3^6 = ((ay)_3)^6$ und nicht umgekehrt $(ay)_3^6 = ((ay)^6)_3$. Durch Einführung der Längenangabe ist es möglich, Gruppierungen einer Reaktionseinheit (Kette, Dipol etc.), die bei einer bestimmten Reaktion unbeteiligt sind, der Übersicht wegen in einen einzigen Buchstaben zusammenzuziehen oder ganz wegfallen zu lassen, so daß nur die jeweils interessierenden Elemente aufzuführen sind. Ist z.B. für die Fünferkette $[yacyb]^5$ nur von Bedeutung, daß sie eine zweizählige Base ist, so läßt sie sich auch als $[yy]^5$ schreiben.

Läßt sich der innere Aufbau, d.h. die Anordnung der Reaktionszentren gleichermaßen für Ketten, Dipole und Ringe durch bestimmte Buchstabenfolgen festlegen, so ergeben sich aus ihren unterschiedlichen "äußeren" Merkmalen Regeln für eine differenzierte Kennzeichnung:

2.1.3.3 Kennzeichnung von Ketten

Ketten sind "lineare" Anordnungen gesättigter ^{*)}, ungeladener (saurer, basischer wie indifferenten) Atomgruppen. Folglich lassen sie sich als lineare Buchstabenfolge ohne zusätzliche Kennzeichnung darstellen:



Zur besonderen Unterstreichung und als Vorbeuge vor Verwechslungen mit anderen oft vorkommenden Kennzeichen soll die Buchstabenfolge in eckige Klammern gesetzt werden, die gleichzeitig die für eine Längenangabe notwendigen äußeren Begrenzungen darstellen. Eckige Klammern für Ketten sollen den Abbruch an beiden Enden

*) Doppelbindungen, falls vorhanden aber nicht reaktionsbestimmend, können durch Doppelstriche an entsprechender Stelle angezeigt werden; polare Doppelbindungen s. unter Dipolen (2.1.3.4).

symbolisieren. Runde Klammern sollten nicht verwendet werden, da sie die Schließung einer Kette zu einem Ring symbolisieren; runde Klammern beinhalten eine zusätzliche Bindung zwischen erstem und letztem Glied der durch sie begrenzten Gruppe oder bei einer Gruppenfolge (in Klammern gesetzte Wiederholung) zwischen dem letzten Glied und dem ersten Glied der folgenden Gruppe.

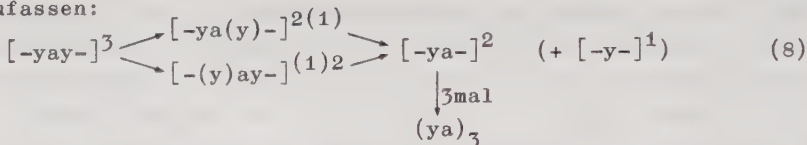
"Freie" Valenzen werden am jeweiligen Zentrum als nach außen gerichtete Striche innerhalb der eckigen Klammern angegeben. Für Kondensationsreaktionen ist eine Valenz gleichbedeutend mit einer austauschfähigen Gruppe, d.h. einer polar spaltbaren Bindung. Als kondensierbar im engen Sinne gelten Ketten nur, wenn sie mindestens zwei Valenzen besitzen. Da eine Kette mehrere polare Bindungen beinhalten kann, wird eine "kondensierbare Kette" als Buchstabenfolge zwischen zwei Valenzen dargestellt, die im Normalfall entsteht, wenn man die am leichtesten abspaltbaren - in der Regel auch die am weitesten voneinander entfernten (äußersten) - Gruppen ("Valenzen") abschneidet und durch Striche ersetzt. Es ist in jedem Fall sinnvoll nur denjenigen Teil einer Kette darzustellen, der nach einer Kondensation erhalten bleibt, weil nur so seine "Baustein-Funktion", die für den Aufbau von Ketten und Ringen wesentlich ist, klar erkennbar ist. So kann z.B. die Fünferkette [ybcb]⁵ in Wirklichkeit nur als Dreierkette [-bcb-]³ kondensieren.

Es können somit für ein und dieselbe Verbindung verschiedene Abkürzungen existieren, je nachdem welche von mehreren Reaktionsweisen im aktuellen Fall zum Ausdruck kommen soll. Die Fünferkette [byayb]⁵ z.B. wird sich entweder als [-yay-]³-, als [-ay-]²- oder als [-a-]¹-Kette umsetzen.

Mit der Darstellung einer längeren, kondensierbaren Kette von periodisch dipolaren Aufbau [-ayayay-] = [-(ay)₃-] ist jedoch stillschweigend vorausgesetzt, daß neben den reaktiveren terminalen Zentren [-a..] bzw. [-y..] auch innere [..a-y..] -Bindungen einer Spaltung unterliegen können.

Soll aber in einem bestimmten Fall, z.B. an der Kette [-ayaybxa-] (einer 7-gliedrigen "Säure" → bezogen auf die "Enden" [..a-]), eine abweichende Reaktion indiziert werden, an der unter Umständen nur der Teil [-ayay-]⁴ oder [-bxa-]³ oder beide teilnehmen, so kann man diese Teile einzeln als solche aufführen;

differenzierter läßt sich dies jedoch dadurch ausdrücken, daß man bei gleichberechtigter Reaktionsweise mehrere Teile an entsprechender Stelle der Kette Quer- oder Schräg-Striche setzt $[-ayay-bxa-]$ bzw. $[-ayay/bxa-]$ oder bei bevorzugter Reaktion eines Teils, z.B. $[-ayay-]$, daß man den untergeordneten, indifferenten Teil in Klammern setzt $[-ayay(bxa)-]$ bzw. $[-ayay-(bxa)]$. Eine homofunktionelle $n[-ya-]$ -Kondensation (beispielsweise die Bildung von $(RBNR')_3$ aus $RB(NHR')_2$) nach (8) ist als eine derartige differenzierte Reaktion der Base $[-yay-]$ aufzufassen:



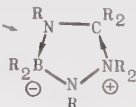
Treten mehrere Valenzen an einem Zentrum oder eine zusätzliche Valenz an einem weiteren Glied innerhalb der Kette auf, so werden diese durch zusätzliche Striche, sowie ihre Stellung durch hochgestellte Indices in der folgenden Weise angegeben (Verzweigungspunkte): $[=yy-]^{1,2}$; $[-aybb-]^{3,4}$ oder auch $[-ayb-]^{3b-}{}^4$ bzw. $[-ay[-bb-]^{2}{}^4]$.

Durch das Setzen von Vorzeichen an einem Glied wird eine Ladung und das Vorliegen eines Kations oder Anions angezeigt. Treten Ladungen paarweise in einer Kette auf mit der Zuordnung $+/-$ Base/Säure (y/a) $[\overset{+}{y}b\overset{-}{x}a]$, so liegt ein inneres Salz (Betain) vor oder falls sie direkt nebeneinanderstehen, so liegt ein (lineares) Addukt z.B. $[ca\overset{+}{y}d]$ aus $[ca] + [yd]$ vor. Die Formulierung $[\overset{+}{y}x\overset{-}{b}]_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) zeigt dagegen ein cyclisches Addukt an. Ist dagegen die Zuordnung $+/-$ Säure/Base ($\overset{+}{b}c\overset{-}{y}$), so liegt ein echter Dipol vor (s.u.).

2.1.3.4 Kennzeichnung von Dipolen

Dipole* sind kettenförmige, ungesättigte Anordnungen von Atomen mit polaren Mehrfachbindungen oder diskreten negativen und positiven Zentren [in der Regel an ihren äußeren Enden (Pole)]. Wir leiten für Dipole eine Verwandtschaft zu Ringen ab, da sie als deren monomere Einheiten aufzufassen sind, und bezeichnen sie daher

*) Ketten vom Typ $[a(c)y]^m$, $m=2,3,\dots$ (z.B. in R_2B-NR_2 , $R_2BCH_2-NR_2$, $R_2B-NR-PR_2$) sind zwar dipolar, rechnen aber nicht zu den klassischen Dipolen/Sie reagieren mit sich selbst oder mit ähnlichen Verbindungen zu cyclischen Addukten, die diskrete Ladungen $[a(c)\overset{+}{y}]^m$ tragen und daher nicht zu Ringverbindungen im engeren Sinne zählen. Ebenso reagieren sie mit echten Dipolen zu cyclischen "inneren Salzen" z.B.: $(bx) + [yca]^3 \rightarrow (bx[\overset{-}{a}\overset{+}{c}y])^3$: $(R_2C=NR + R_2B-NR-NR_2 \rightarrow$



als eindimensionale ("lineare") Ringe: $(ay)_3 \rightarrow 3 (ay) \triangleq 3 a =$. Sie besitzen wie diese ein zusätzlich nach "innen" abgesättigtes Valenzelektronenpaar, das den Ring schließt bzw. die Mehrfachbindung bildet. Zum Unterschied zu Ketten werden zur Kennzeichnung von Dipolen daher keine eckigen Klammern, sondern runde Klammern wie bei Ringen verwendet, was im Fall von 1.2-Dipolen bereits eine ausreichende Indikation darstellt. Dipole werden besonders gekennzeichnet 1) durch Angabe der Mehrfachbindung mittels eines Doppel- bzw. Trippel-Strichs zwischen saurem und basischem Zentrum, 2) durch eine durchgezogene Einfach- bzw. Doppel-Linie über der als Dipol zu kennzeichnenden Buchstabenfolge oder 3) durch Setzen von Vorzeichen am basischen (-) und sauren (+) Zentrum. Die Länge eines Dipols ist durch die Zahl der Glieder zwischen zwei Polen (+/-) einschließlich der Pole selbst gegeben. Diese wird meist entfallen, da Dipole häufig 2-atomig, manchmal 3-atomig und selten länger als 4-atomig sind. Identische Darstellungen verschiedener Dipole:

(bx)	$b=x$	$\overline{bx}$	$(\overline{bx})^2$	$+ \quad bx^-$	Beispiele	R_2CO
	$b \equiv x$	$\equiv \overline{bx}$	$(\equiv \overline{bx})^2$	$+ \quad b=x^-$		RCN
	$y=a=y$	$\overline{yay}$	$(\overline{yay})^{2(1)}$	$- \quad yay^-$		CO_2
	$a \equiv c=y$	$\overline{acy}$	$(\overline{acy})^3$	$+ \quad acy^-$		$R_2C=NR-O$
	$a \equiv c-y$	$\overline{a=cy}$	$(\overline{a=cy})^3$	$+ \quad a=cy^-$		RN_3

2.1.3.5 Kennzeichnung von Ringen

Ringe ("cyclische Ketten") lassen sich schematisch als Ketten darstellen, die durch Aufschneiden einer polaren Bindung an einer beliebigen Stelle des Ringes entstehen. Um anzuzeigen, daß es sich bei diesen "Ketten" um Ringe handelt, müssen sie auf jeden Fall in runde Klammern gesetzt werden, die die "zerschnittene" Bindung zwischen dem ersten und letzten Glied symbolisch schließt.

Läßt sich ein Ring in n gleiche dipolare Einheiten (Dipole) (ay) "aufschneiden" (isodipolarer Aufbau durch Homocycloaddition), so läßt sich das mit Hilfe eines Multiplikationsfaktors verkürzt schreiben: $(ayayay) = (ay)_3$. Die Ringgröße wird durch rechts hochgestellte Ziffern angegeben $(aybyx)^5$ oder $(bx)_3^6$.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß dipolar aufgebaute Ringe entweder

a) als oligomerisierte Dipole (vgl. 2.1.2.2, S.22 und 3.2.3.7 Rkt. (61), (62) u.a., S.108) z.B.: $(\text{ayy})_2^6 + 2 \text{ b=x} \rightarrow 2 (\text{ayyb}\text{x})^5$ oder

b) als cyclische Ketten fungieren können, die mit den Ausführungen in 2.1.3.3, S.27 im aktuellen Fall auch als "kondensierbare" Ketten aufzufassen sind (vgl. 3.1.3, S.50ff.)

(z.B. $(\text{yayyb})^5 = (-\text{yayy-b})^{4-1}$; $(\text{ayaxx})^5 \rightarrow 3 (-\text{aya-xx})^{3-2}$; $(\text{ayyax})^5 = (-\text{ayya-x})^{4-1}$; $(\text{ayayax})^6 = (-\text{ayaya-x})^{5-1}$; $(\text{yayayb})^6 = (-\text{yayay-b})^{5-1}$ mit $\text{a} = \text{BR}$, $\text{b} = \text{SiR}_2$, $\text{x} = \text{S}$ und $\text{y} = \text{NR}$).

3 Beschreibung der Ergebnisse

3.1 Das Triazatriborin-System (Borazin)

3.1.1 Triazatriborine und Tetrazadiborine

3.1.1.1 Vorbemerkungen

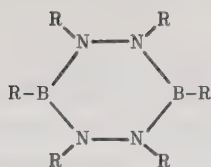
Obwohl Borazin und seine Abkömmlinge als die am besten untersuchte Klasse cyclischer BN-Verbindungen gelten kann^{95,99}, gibt es noch viele Aspekte, die eine Untersuchung der einfachen [-a-]/[-y-]-Cyclokondensationen von Aminen ($R'NH_2$) mit Boranen (RBX_2) rechtfertigen, etwa um mit der Isolierung weiterer Zwischenstufen die noch nicht lückenlose Beweiskette für die Bildungsmechanismen der Borazine im Sinne der Möglichkeiten (a), (b) oder (c) in Schema 9, S. 18, zu schließen. Borazinderivate sind in fast allen Fällen die Endprodukte beim Abbau "labiler" BN-Verbindungen des Typs $x-BR-NR'-a$ (vgl. S. 18). Nach E. WIBERG¹²²) bzw. P. I. PAETZOLD²⁰⁵) soll unter intramolekularer Eliminierung von [ax] gemäß Schema 9 (c) die Stufe des monomeren "Borazins" durchlaufen werden.

Das Studium der Zersetzung von Diborylaminen und ähnlichen Verbindungen, $x = R, (NR'', Hal)$; $a = BR_2, (SiR_2, PR_2 \text{ etc.})$, führte jedoch auch zu gegensätzlichen Auffassungen^{56, 112, 176}).

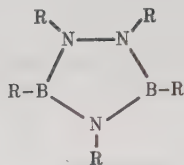


Danach wird die Borazinbildung nicht als Cyclooligomerisation eines intermediär entstandenen monomeren "Borazins", sondern nach Schema 9 (b) als Kondensationsreaktion gemäß Schema 8 unter Eliminierung von $a-x = R_2B-R$ formuliert. Andererseits ist bekannt, daß Borazinderivate $(ay)_3$ auch aus Cyclotriborazanen $[-\overset{\oplus}{ay}-]_3$ nach Schema 9 (a) entstehen; diese Bildungsweise entspricht dem Eliminierungsschritt einer Kondensationsreaktion ausgehend von den isolierten Additionsprodukten (III).

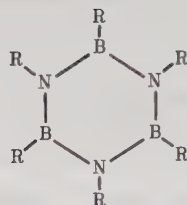
Wie Untersuchungen über cyclische Hydrazino-Bor-Verbindungen zu einer Aktualisierung der Chemie des Borazins beitragen können, soll am Beispiel des Triazadiborolidins **E** gezeigt werden, das als hetero-kondensiertes Ringsystem $(ayay)_5$ eine enge Verwandtschaft mit den beiden homo-kondensierten Ringsystemen **H** $(ay)_3$ (Borazin) einerseits und **L** $(ayy)_2$ (Tetrazadiborin) andererseits verbindet.



L



E



H

(R = CH₃)

5

3

4

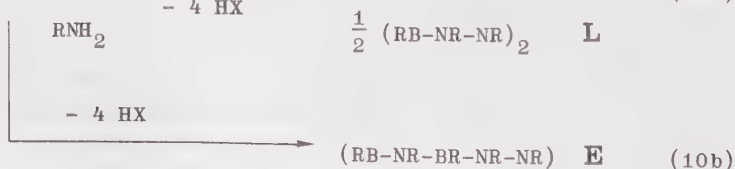
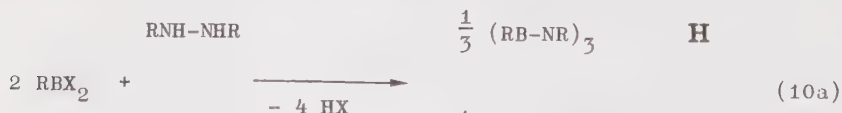
3.1.1.2 Triazadiborolidin als Zwischenglied

E kann als "Liganden"-Austauschprodukt von **H** und **L** aufgefaßt werden (unter Austausch der dipolaren Einheiten BR-NR' (ay) von **H** und BR-NR'-NR' (ayy) von **L** nach (6), S.23 vgl. (64), S.114).

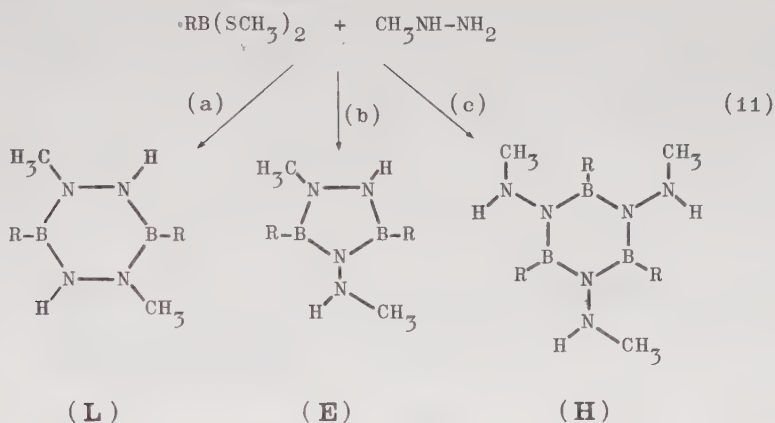
E entsteht aber auch durch Substitution der Hälfte der NRNR-Brücken in **L** gegen NR-Brücken nach (60), S.106, bzw. der Hälfte der NR-Brücken in **H** durch NRNR-Brücken nach (18), S.43. Rein formal resultiert **E** auch (vgl. Schema 2, S.4) durch Nitrenabspaltung (NR) aus **L** oder durch Borenabspaltung (BR) aus **H**.

Sollte **E** "disproportionieren" und damit instabil sein, so muß

E in **L** und **H** bzw. die Oligomeren (ayy)ⁿ und (ay)ⁿ zerfallen. Demnach kommt es bei einer Darstellung von **E** darauf an, eine [-a-]/[-y-]- mit einer [-a-]/[-yy-]-Kondensation so zu verknüpfen (10), daß über die zwangsläufig entstehenden Zwischenstufen [-yya-] und [-ya-] die homo-Cyclisierung nach Gl. (10a) zu den Produkten **H** und **L** langsamer stattfindet als eine hetero-Cyclisierung nach (10b).



Den Zusammenhang zwischen den Systemen **L**, **E** und **H** zeigt besonders deutlich die Reaktion von $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$ mit Monomethylhydrazin gemäß (11):

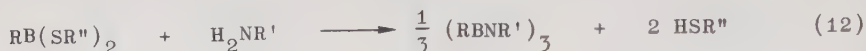


R			
CH ₃	6a	6	6b
C ₆ H ₅	7a	7	7b

Da CH_3NHNH_2 , ein $[\text{=yy-}]^{1,2}$ -Baustein (mit Verzweigungsmöglichkeit), sowohl als $[\text{-y-}]$ - wie als $[\text{-yy'-}]^2$ -Element bei einer Cyclokondensation fungieren kann, ist nach (11) trotz Reaktion eines einzigen "Säure/Base"-Paares die Bildung aller drei Produkte **E**, **H** und **L** möglich. Wie die Ergebnisse von Versuch 20 für $\text{R} = \text{CH}_3$ und Versuch 21 für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ zeigen, läuft die Reaktion dennoch bevorzugt in eine Richtung, nämlich nach **E** ab.

Im Gegensatz zur Interpretation von W.Regnet³⁾ entsteht nicht **6a** und **7a** (**L**) sondern ausschließlich **6** und **7** (**E**) (Spuren von **6b** (**H**) sind nicht auszuschließen). Ebenso liefert die Reaktion (10) (Versuch 1-9) fast ausschließlich das Ringsystem **E**. Auch das eindeutige Resultat der Reaktion (11) hilft zunächst bei der Entscheidung ob die Bildung von **E** thermodynamisch oder kinetisch begründet ist, nicht.

Um kinetische Effekte aus der Betrachtung zu eliminieren, ist es sinnvoll beim derzeitigen Kenntnisstand über den Bildungsmechanismus der Borazine **H** anzuknüpfen und von hier aus eine weitere Arbeitshypothese aufzubauen. Sollte nämlich die Borazinbildung zu einer Erklärung für die einseitige Reaktion nach (10) und (11) zu **E** führen, so wäre das indirekt auch eine Bestätigung für den Mechanismus der Borazinbildung selbst. Daher setzen wir zunächst die begonnene Bestandsaufnahme fort und werden sie gleichzeitig mit den Ergebnissen eigener experimenteller Arbeiten über die Kondensation zu Borazinen ergänzend diskutieren. Dabei beschränken wir uns auf das Reaktionspaar $\text{RB}(\text{SR}'')_2/\text{H}_2\text{NR}'$ und die Identifizierung der in Schema 10, S.21 postulierten Zwischenstufen einer nach (12) formulierten Kondensationsreaktion:



3.1.2 BN-Ketten als Zwischenstufen der Borazinsynthese

3.1.2.1 Darstellung aus Alkylthioboranen und Borsulfanen

a) Wie in der Einführung (S.16) erwähnt, bietet die Aminolyse von BS-Verbindungen eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Kondensationsmethoden. Als besonders geeignet erweist sie sich zum Aufbau verschiedener cyclischer BN-Systeme, da das nach einer Primärsubstitution z.B. mit einem Amin entstehende Zwischenprodukt $[-\text{ay}-] \text{R}''\text{S}-\text{BR}-\text{NR}'-\text{H}$ (z.B.: $\text{R}'', \text{R}', \text{R} = \text{CH}_3$)^{*} sich nach den Ausführungen auf S.19 dem optimalen Bereich einer Kondensation von (II) nach Schema 9 (b) annähert, d.h. daß die oft weniger begünstigte Zweitsubstitution in Form der Kettenverlängerung und Cyclisierung keine allzu große Reaktionshemmung zeigt. Ein abgeflachtes, aber noch deutliches Energieprofil (ausgeglichene Säure/Base-Eigenschaften) bestimmt die milden Bedingungen solcher Reaktionen, die gerade mit der Bildung nicht allzu stabiler Addukte^{**} oder der Bildung stabiler Cyclo-tri- oder diborazanen zu einer schnellen Einstellung des Gleichgewichts führen, wobei nach S.15 dem Lösungsmittel entscheidende Bedeutung zukommt. Es handelt sich also um Reaktions-Systeme, die weder eine unkontrollierbare Wärmetönung zeigen noch ein längeres oder höheres Erhitzen erfordern und in der Regel eine leichte physikalische Trennung ihrer Produkte zulassen. Ein weiterer Vorteil der Aminolyse von BS-Verbindungen ist analytischer Natur und betrifft die einfache Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels NMR-Technik: Voraussetzungen dafür sind:

- 1) die weitgehende Homogenität der Reaktionslösungen (oft schon ab -10°C)
- 2) die charakteristischen $\delta^{11}\text{B}$ -Resonanz-Daten der auftretenden Gruppierungen $\text{RB}(\text{S}^-)_2$ (-60 bis -70 ppm), $\text{RB}(\text{S}^-)\text{N}^<$ (-40 bis -45 ppm) und $\text{RB}(\text{N}^<)_2$ (-28 bis

^{*}) Diese sind auch für die gezielte präparative Darstellung von **E**, z.B. in einer $[-\text{yy}-]_2/[-\text{aya}-]_3$ -Kondensation von Interesse (vgl. (70c) Kap. 3.3)

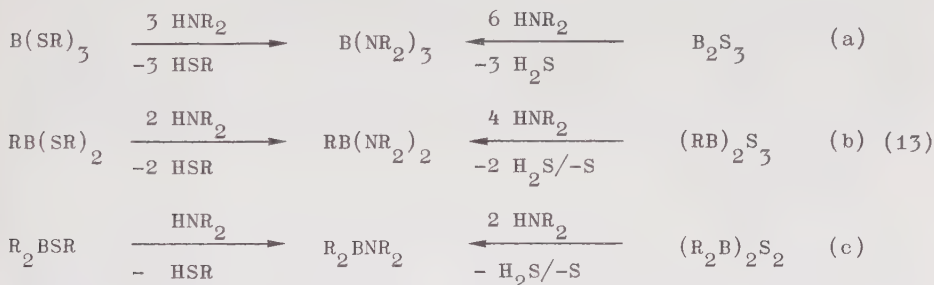
^{**}) T. Täger⁸⁾ konnte in neuerer Zeit zeigen, daß diese Verbindung als leicht sublimierbar (wahrscheinlich dimer) oligomeres Assoziat isolierbar ist und nach $\delta^{11}\text{B}$ -Daten in Lösung mit seinem Monomeren im Gleichgewicht steht.

-36 ppm) sowie der Addukte von 0 bis -12 ppm und

3) die charakteristischen $\delta^1\text{H}$ -Werte der CH_3B -, CH_3N - und CH_3S -Gruppierungen. Die $\delta^1\text{H}$ -NMR-Daten von Methylverbindungen erlauben somit eine bequeme Unterscheidung der gut voneinander abgesetzten CH_3 -Signalgruppen (Singulets), aus deren definierten Lagensich außerdem ihr jeweiliger Bindungszustand ablesen läßt, da die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Signale in grober Näherung die Elektronendichte ihrer Zentralatome wiedergeben.

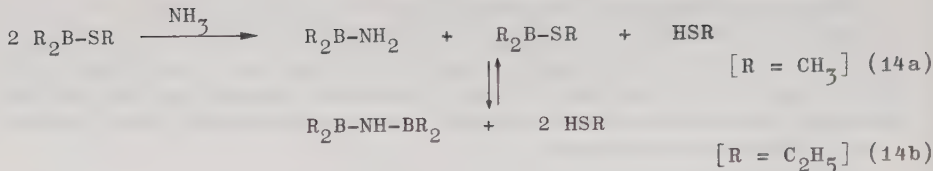
b) Die ersten, umfangreichen Untersuchungen zur Aminolyse von BS-Verbindungen gehen auf B.M. MIKHAILOV¹⁰⁷⁾ zurück, der die Vorteile dieser Methode für den Aufbau vieler BN-Systeme erkannte und nutzte, ohne daß sie aber einen breiteren Eingang bei präparativen Verfahren fand^{*)}.

(13) weist auf die prinzipiellen Möglichkeiten der Umwandlung von BS-Verbindungen in Aminoborane hin, die bei Einsatz bivalenter Stickstoffbasen im Fall (a) oder (b) auch leicht zu cyclisierbaren Zwischenstufen führen können. Es sei hier vor allem auf die Analogie der Alkylthioborane (links) und der Borsulfid-Verbindungen (rechts) aufmerksam gemacht.



Eine (13c)-analoge Umsetzung mit NH_3 -Unterschuß führt nach H.NÖTH und H.VAHRENKAMP¹⁰¹⁾ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ (14a) in einer 2. Stufe der BS-Aminolyse zu einem Gleichgewicht, das jedoch nahezu ganz auf die Seite des sonst relativ schwer zugänglichen und als labil geltenden Diborylamins ($\text{B:N} = 2:1$) verschoben ist.

*) Die Rolle des "Mercaptans" bei Umaminierungsreaktionen an Borverbindungen läßt sich dank seiner starken Nucleophilie jedoch schwachen Basizität und Acidität sowie seiner leichten Polarisierbarkeit mit den Eigenschaften einer leicht addierbaren wie eliminierbaren, d.h. wanderungsfähigen Gruppe in Einklang bringen, vergleichbar mit der des $\text{J}^\ominus$ bei S_N -Reaktionen am Kohlenstoffatom. Daß Mercaptane ebenso wie z.B. $\text{J}^\ominus$ bei der Äther-Spaltung katalytisch beschleunigend wirken, zeigte B.M. MIKHAILOV¹¹¹⁾ bei der Borazin-Bildung aus Borazanen bzw. Cyclotriborazanen, die in Gegenwart von Mercaptan schon bei 60 - 100°C im Vergleich zu 260°C bei der unkatalysierten Reaktion Wasserstoff abspalten.



Die analoge Umsetzung mit CH_3NH_2 bleibt aber, wie wir feststellen konnten^{**}), auch im Überschuß von $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$ ($\delta^{11}\text{B- 73.6 ppm}$) fast ganz auf der Stufe von $(\text{CH}_3)_2\text{B-NHCH}_3$ ($\delta^{11}\text{B- 45.5 ppm}$) stehen und führt nur zu einem geringen Prozentsatz zum Pentamethyldiborylamin ($\delta^{11}\text{B- 58.4 ppm}$). Dieser Befund steht im Einklang mit anderen Untersuchungen von H. VAHRENKAMP und B.M. MIKHAILOV, daß Tetra- und Penta-alkyldiborylamine mit Mercaptanen unter Gleichgewichtsbedingungen spalten bzw. aus den entsprechenden Aminoboränen z.B. für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ nach (14b) nicht mehr gebildet werden⁵⁶⁾.

3.1.2.2 Zur Isolierung von catena-Aminoboranen

Das Reaktionsverhalten von NH_3 , CH_3NH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ gegen $\text{RB}(\text{SR})_2$ (vgl. 14) zeigt, wie empfindlich das Gleichgewicht auf sterische Einflüsse der Substituenten am B, N und S anspricht. Wie schon bei der Diskussion der Kriterien für einen Wechseler der Reaktionsweise

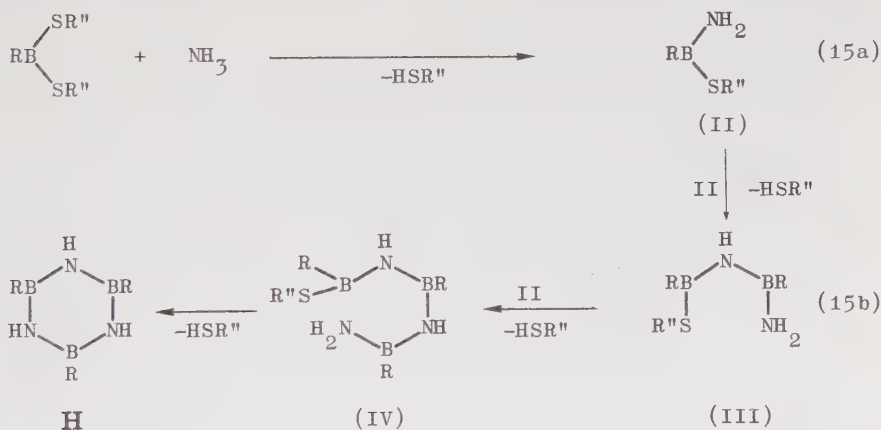
[*) Fortsetzung]

Mercaptane bilden mit Aminoboranen nur lockere Addukte, die bei Raumtemperatur meist nicht mehr stabil sind. Mercaptane (RSH), die sich bezüglich ihrer Acidität etwa zwischen die weniger aciden aliphatischen Amine (RNH_2) einerseits und deren stärker aciden Ammoniumsalze (RNH_3^+X^-) und deren Boran-Addukten ($\text{R}_3\text{B}\cdot\text{NRH}_2$) andererseits einstufen lassen, verhindern auch das Auftreten unlöslicher oder flüchtiger Ammoniummercaptide ($\text{RNH}_3^+\text{SR}^-$). Bei der Aminolyse von Borsulfid und -disulfid-Verbindungen lassen sich neben der Bildung stabilerer Aminaddukte (vgl. S.16, $\text{R}'' = \text{H}$) auch auf Grund der höheren Säurestärke von H_2S und HSSH , die Bildung von Ammoniumsulfiden schon nicht mehr ganz unterdrücken. Auf den kaum merklichen Elektronegativitätsunterschied zwischen B und S, bei einer bisher für vernachlässigbar gehaltenen aber durch neuere Untersuchungen doch für merklich befundenen (p-p) π -BS-Wechselwirkung¹³⁸⁾, ist die Ursache für die milde Reaktionsweise der Spaltung der BS-Bindung mit stärkeren Basen zurückzuführen. Auch vom Standpunkt des Konzepts harter und weicher Säuren und Basen wird das Reaktionsverhalten der Thioborane deutlich. (vgl. die Untersuchung von Thioboran-Aminaddukten U.SCHUCHARDT¹⁴⁸⁾ und T.TÄGER^{8a)}).

**) eigene unveröffentlichte Untersuchungen .

in Schema 9, S.18, von (a) über (b) zu (c) zeigt, gibt uns die Abstufung der sterischen Einflüsse ein Mittel zur Stabilisierung instabiler Zwischenstufen in die Hand.

So fand B.M.MIKHAILOV¹¹²⁾ bei der (12)-analogen Umsetzung von Alkylthioborane $RB(SR'')_2$ [-a-] $R = i-C_3H_7, n-C_3H_7, n-C_4H_9$; $R'' = s-C_4H_9$) mit NH_3 [-y-] zu Borazinderivaten $(ay)_3$, daß nach einem relativ schnellen Primär-Kondensationsschritt (15a) zunächst nur die Hälfte des Mercaptans freigesetzt wurde, während sich das entsprechende Borazin erst langsam beim höheren Erhitzen bildete (15b). Aus dieser Reaktionsstufe, deren Zwischenprodukt (II) er jedoch nicht isolierte, postulierte MIKHAILOV¹¹²⁾ analog Schema 9(b) einen dreistufigen Kondensationsmechanismus nach (15) ausgehend vom Primär-Kondensat (II) [-ay-]² über III [-ayay-]⁴ und IV [-ayayay-]⁶ schließlich zu **H** $(ay)_3$.



Neben den in (15) aufgeführten dipolaren, heterofunktionellen geradzähligen Ketten II, III und IV vom Typ $[-(ay)_n-]^{2n}$ kurz [AY] sollten jedoch bei der Borazin-Bildung nach Schema (10), S.21 beispielsweise durch Reaktion von [AY] mit RNH_2 [-y-] oder mit $RB(SR)_2$ [-a-] bzw. auch nur durch Disproportionierung von [AY] : $2[AY] \rightarrow [AA] + [yy]$, $2[-(ay)_n-]^{2n} \rightarrow [-a(ay)_m-]^{2m+1} + [-y(ay)_{2n-m-1}-]^{2(2n-m-1)}$ grundsätzlich auch die symmetrischen homofunktionellen ungeradzähligen Ketten

$[-a(ya)-]^{2n+1}$ kurz [AA] bzw. $[-y(ay)_n-]^{2n+1}$ kurz [YY] auftreten^{*)}. So konnten nach dem in (15) formulierten Reaktionsablauf einfach substituierte [AY] Vertreter mit (n = 1) des Typs RB(SR'')NHR'**) erst in jüngster Zeit in Substanz gefaßt werden¹⁶⁹⁾.

Andererseits sind Vertreter der symmetrischen homofunktionellen, kondensierbaren Ketten wie die Bis(alkylamino)organylborane vom Typ $[-yay-]^3$ selbst als CH_3 -Derivate (H) schon seit längerem bekannt, ebenso die wesentlich instabileren Typen $[-aya-]^3$ nämlich die beiden aminosubstituierten Diborylamine $RB[N(CH_3)_2]_2$ $R = C_6H_5$ ⁵³⁾ und $R = CH_3$ ¹⁰¹⁾. Hingegen sind die Verbindungen $[R'NHB(R)]_2NR'$, $R' = t-C_4H_9$, $R = NH(t-C_4H_9)$, Cl ¹¹⁴⁾ bzw. $R' = C_6H_5$, $R = H, Cl$, C_6H_5 ²⁰²⁾ als $[-yayay-]^5$ -Vertreter anzusehen; das einzige Beispiel für das dazu Inverse, $[-ayaya-]^5$, stellt das N,N'-Bis(dimethylaminophenylboryl)-triazaboradekalin¹¹⁵⁾ dar. Dabei zeigt sich, daß die mit steigender Länge instabileren Ketten nur noch durch Einführung solcher Reste stabilisiert werden können, die eine weitere Kondensation unter Cyclisierung sterisch erschweren.

*) Sowohl die Ketten des Typs [AA] wie [YY] sollten für sich genommen - verglichen mit ihren Homologen [AY] stabiler und damit leichter isolierbar sein. Begründung: Sowohl [AA] wie [YY] besitzen zwar zwei reaktive "Enden" $[-a...a-] = [x-a...a-x]$ bzw. $[-y...y-] = [b-y...y-b]$, die jedoch jeweils gleichartig sind und somit wohl kaum miteinander kombiniert werden können. Wenn wir zunächst katalytische Einflüsse oder Angriffe über die in der Regel weniger aktiven abspaltenden Reste x oder b vernachlässigen, so kann ein Angriff der gleichartigen reaktiven Enden nur an einem der weniger reaktiven komplementären Glieder im Innern der Kette erfolgen, die jedoch mit wachsender Entfernung von der direkten Einflußsphäre der mesomer-desaktivierenden, komplementären, terminalen Zentren (also zur Mitte hin) wieder an Reaktivität gewinnen. Abgesehen von einer konformationsbedingten Aktivierung einzelner Glieder durch Verdrillung von π -Ebenen im Innern der Kette, gibt es auch thermodynamische Kriterien, die einen Angriff in einem solchen Fall bestimmen können: Die auf eine Addition zweier Ketten folgende Spaltung sollte wieder zwei Ketten ähnlicher Energie liefern. Die Spaltung in eine lange und eine kurze Kette kann zwar entropiebegünstigt sein, es ist aber zu beachten, daß kleine Ketten (n = 0, 1) bezüglich Basizität bzw. Acidität beträchtlich energiereicher sind als mittellange Ketten und daß andererseits die mit der Kettenlänge zunächst wachsende Stabilisierung durch sterische Effekte (Konformation) ab einer bestimmten Länge sehr schnell wieder rückläufig sein wird, abgesehen davon, daß sie dann bei einem möglichen intramolekularen Angriff cyclisieren werden.

[b.w.]

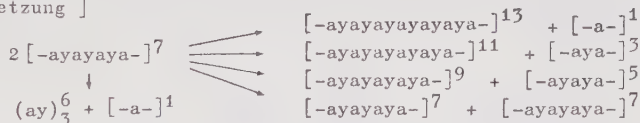
**) Vgl. Fußnote S.34 und vgl. auch $RB(Hal)NR(SiR'_3)^{15)}$ [$R, R' = CH_3$]

3.1.2.3 Zwischenstufen der Reaktion von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit CH_3NH_2

3.1.2.3.1 Reaktionen im Molverhältnis 1 : 1

Nach Vers.37 führt die (12)-analoge Umsetzung $[-a-]/[-y-]$ von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit CH_3NH_2 (1:1) bei -60°C in Ae zur Bildung eines weissen Niederschlages (wahrscheinlich ein 1:1-Addukt, (I) in Schema 10) der jedoch noch unterhalb RT in Lösung geht und beim Rückflußkochen ohne Hinweise auf weitere Zwischenstufen analog (15) glatt zu Hexamethylborazin **H** abreagiert (im Gegensatz zur Verwendung von $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ in Vers.36 und Vers. 18). In einigen Fällen dieser "Routineumsetzung" war jedoch die Ausbeute nach der Sublimation bis zu 40% niedriger als erwartet, wobei wegen zu kurzer Reaktionszeit oder wegen ungenauer Stöchiometrie auf eine unvollständige Reaktion geschlossen wurde. Es liegt der Verdacht nahe, daß dabei $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NHCH}_3$ (**4c**)* ** unerkant mit dem Äther in die Falle gezogen wurde.

[*) Fortsetzung]



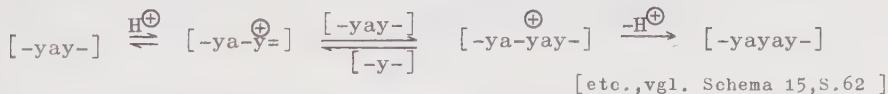
Die "dipolaren" Ketten $[\text{AY}]$ mit ihren komplementär (konjugiert) heterofunktionellen, reaktiven "Enden" werden im Gegensatz zu $[\text{AA}]$ und $[\text{YY}]$ über eine "Kopf-Schwanz"-Addition (inter- oder intramolekular) in der Regel rasch cyclisieren. Diese sterisch und Symmetrie begünstigte Cycloaddition, die einerseits thermodynamisch oder kinetisch stabile Addukte von $[\text{AY}]$ liefert, führt andererseits als Vorstufe für eine Kondensation, vorausgesetzt, daß die Eliminierung von $b-x$ z.B. durch gute Abgangsgruppen b/x kinetisch nicht allzu sehr gehemmt ist, auch zur rascheren Ausbildung von Kondensationsprodukten. Nur bei einer sterisch gehinderten Addition sind $[\text{AY}]$ -Ketten stabilisierbar. Dieses Verhalten ist bei den "monomeren" Ketten $[-\text{ay}-]$ ($n = 1$), wie wir schon bezüglich der Übergänge des Reaktionsverhaltens von (a) über (b) nach (c) in Schema 9, S.16 ff., diskutiert haben, am stärksten ausgeprägt. Besondere Aufmerksamkeit muß man in diesem Fall auch einer möglicherweise begünstigten, schnelleren Dimerisierung ("Dipol/Dipol"-Addition) der $[-\text{ay}-]$ -Aggregate schenken; die dimeren Cycloaddukte $[-\overset{\oplus}{\text{ay}}-\overset{\oplus}{\text{ay}}-]_2$ - identisch mit III in Schema (8a), S.13 - können eine kinetische Stabilisierung von $[-\text{ay}-]$ vortäuschen, wenn die im Gleichgewicht stehende Monomeren-Konzentration so gering ist, daß eine Trimerisation zu $[-\overset{\oplus}{\text{ay}}-\overset{\oplus}{\text{ay}}-\overset{\oplus}{\text{ay}}-]_3$ oder eine Kopf-Schwanz-Kondensation zu $[-\text{ayay}-]$ - Voraussetzung für eine Cyclokondensation - unter den herrschenden Bedingungen [b.w.]

***) soll nach T.TÄGER^{8a)} unterhalb 0°C langsam in ein stabiles Cycloaddukt von $\text{RB}(\text{SR})\text{NHR}$ (**4c**) analog Schema (9a) umlagern, vgl. Fußnote S.34 .

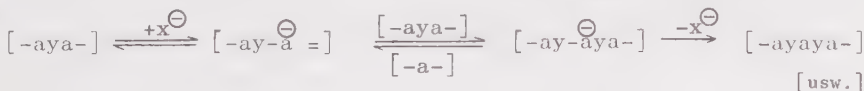
Ebenso führt in Vers.34 die Einwirkung von überschüssigem $\text{RB}(\text{SR})_2$ auf **4** $((\text{ay})_3/[-\text{a}-] 1:3)$ auch bis 130°C nicht zur Ringöffnung und Bildung von **4d**. Die Labilität der sterisch "ungeschützten" Verbindungen vom Typ $[-\text{aya}-]$ analog **4d** fanden wir¹¹⁶⁾ in Übereinstimmung mit REGNET⁴⁾ auch an der durch Silazanspaltung zugänglichen oben erwähnten BN-fünfer-Kette $[\text{RB}(\text{NR}_2)]_2\text{NH}$, $\text{R} = \text{CH}_3$ ¹⁰¹⁾, das sich nur schwer in Ausbeuten $>10\%$ gewinnen läßt*).

3.1.2.3.3 Reaktionen im Molverhältnis 1 : 2

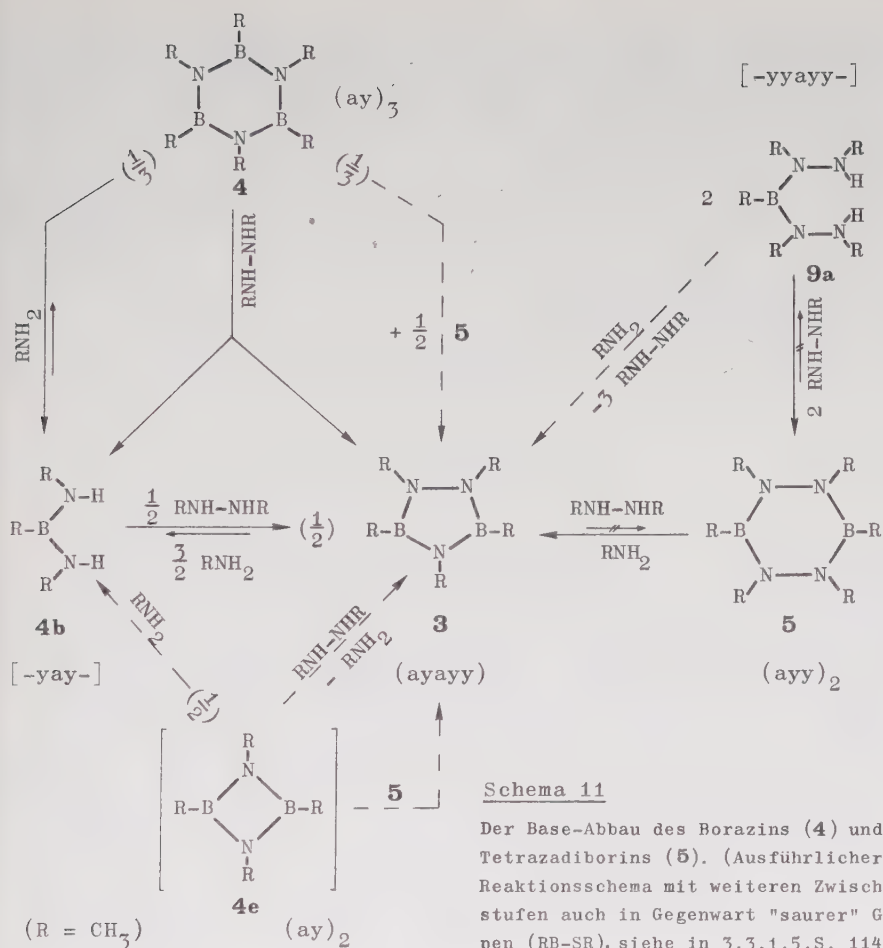
Nach Vers.33 führt die Vereinigung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und CH_3NH_2 bei Vorlage eines Amin-Überschusses im Verhältnis $[-\text{a}-]/[-\text{y}-] = 1:2$ nahe (16a) quantitativ (!) zu **4b** $[-\text{yay}-]$ und nicht zu **4** $(\text{ay})_3$. Daraus folgt, daß CH_3NH_2 mit **4c** nach (16a) schneller zu **4b** reagiert: $[-\text{ay}-] + [-\text{y}-] \rightarrow [-\text{yay}-]$ oder daß CH_3NH_2 intermediär gebildetes **4** und dessen kettenförmige Vorstufen nach (16b) nachträglich wieder in **4b** spaltet: $[-(\text{ay})_n-] + n[-\text{y}-] \rightarrow n[-\text{yay}-]$. Die homofunktionelle Kondensation von $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ **4b** als $[-\text{ya}(\text{y})-]$ nach (16b) ist also nicht sonderlich begünstigt oder **4b** ist thermodynamisch stabiler als bisher angenommen und die hohe konkurrierende Bildungsrate von **4** erwarten ließ. Dieser scheinbar widersprüchliche Befund läßt sich auf eine Protonen-aktivierte Katalyse z.B. durch Ammoniumsalze ($\text{R}_2\text{NH}_2^+\text{X}^-$) zurückführen, wie sie bei der Aminolyse von Borhalogeniden unvermeidbar ist:



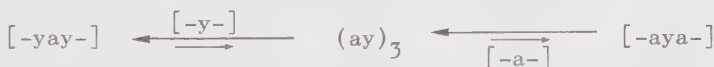
Dabei wird durch eine Protonierung des Aminoborans die Elektrophilie des Bors stark erhöht (vgl. Schema 7, S.11). Dieser allgemein bekannte - oft als störend empfundene Effekt - wird bei der Bildung von $(\text{R}_2\text{SiNR})_3$ aus $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR})_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$ (Vers.82), durch Zugabe katalytischer Mengen einer Brönsted-Säure, wie NH_4Br etc., präparativ genutzt³⁴⁾. Im Gegensatz dazu sollte die Kondensation der $[-\text{aya}-]$ -Ketten nach (16d) stärker durch Nucleophile (SR^- , J^-) katalysierbar sein:



*) Auch durch Aminolyse von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{NH}_3(2:1)$ wurde in Analogie zu (16c,d) ausschließlich $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ **4a** und $\text{CH}_3\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ erhalten¹¹⁶⁾.



Somit läßt sich ausgehend vom "sauren" $[-aya-]$ über $(ay)_3$ zum "basischen" $[-yay-]$ mit steigendem N/B-Verhältnis nach Schema 11 eine zunehmende thermodynamische Stabilität feststellen:



während sich für die analogen Stickstoff-reichen Hydrazinsysteme genau die umgekehrte Reihenfolge ergibt (vgl. 3.2.2.9, S.98):



Das heißt nichts anderes, als daß sich das biphile $(ay)_3$ (4) gegenüber dem Säure/Base-Paar $[-a-]/[-y-]$ mehr wie eine Säure (16b) als wie eine Base (16d) verhält. Diese Tendenz wird durch die sterischen Verhältnisse der für einen Angriff auf das planare $(ay)_3-(\pi)$ -System begünstigten, pyramidal gebauten Base mit sp^3 -Elektronenpaar im Gegensatz zur ebenfalls planar gebauten Säure $[-a-](sp^2)$ unterstrichen^{*)}. Neben der Art der abspaltenden Gruppen b/x (H/SCH_3) darf man bei einer Verallgemeinerung der Stabilitätsreihe den Einfluß sterischer Faktoren nicht außer acht lassen.

Die mit einem größeren Raumbedarf von $NR' = [y]$ verbundene B-N-Verdrillung wird außer von den Borsubstituenten $BR = [a]$ auch von der Größe der terminalen Reste b/x beeinflusst, welche sich im betrachteten Fall mit $[..y-b] = NR'-H$ und $[..a-x] = BR-SR''$ für $[-aya-]$ am ungünstigsten auswirkt. Da $[-aya-]$ mit dem "schlechtesten" N/B-Verhältnis (ein Elektronenpaar pro zwei $(p-p)\pi$ -Rückbindungen) außerdem am empfindlichsten auf eine Abschwächung der $(p-p)\pi$ -Rückbindung reagiert, so erhält die allgemeine kinetische Stabilisierung bei Einführung größerer Reste R' am Stickstoff gegenüber der thermodynamischen Destabilisierung in Richtung auf $[-aya-]$ ein größeres Gewicht, während umgekehrt die thermodynamische Destabilisierung bei gleicher Substitution in Richtung auf $[-yay-]$ an Bedeutung verliert oder gar in eine leichte Stabilisierung umschlägt. Ausgehend von $[-aya-]$ stellt man in Richtung auf $(ay)_3$ im allgemeinen eine sterische Entlastung fest, auf Grund der festgelegten Geometrie (Planarität der Borazine) kommt es mit zunehmender Größe von R und R' durch gegenseitige Abstoßung (Pitzer-Spannung) immer noch zu einer relativ starken Destabilisierung des Ringsystems, die in einigen Fällen ausreicht (z.B. $R' = t-C_4H_9$) durch Bildung der Systeme $(ay)_2^{127)}$ oder des nicht planaren $(ay)_4^{126)}$ auszuweichen.

Hingegen können sich in den thermodynamisch stabileren $[-yay-]$ -Systemen mit $b = H$ selbst größere Reste noch weitgehend ungestört planar einstellen (vgl. ^{11}B -Daten in Tab.19, S.211). Diese führen mit höheren BN-Rotationsbarrieren gleichzeitig zu einer stärkeren Fixierung des Molekülgerüsts, so daß sich der relative Stabilitätsgewinn gegenüber den Ringsystemen $(ay)_3$ noch weiter ausbaut.

Ähnliche sterische Effekte bewirken auch die wachsende kinetische und thermodynamische Instabilität längerer Ketten $[YY]$, $[AA]$ oder $[AY]$ (S.38) durch weitgehende Verdrillung ihrer BN-Bindungen. Zwi-

^{*)}Für das nicht planare $(ayy)_2$ -System (5) ergibt sich daher umgekehrt ein stärker ausgeprägtes Base-Verhalten gegenüber einer angreifenden (sp^2) -Lewis-Säure $[-a-]$

schen kinetischer und thermodynamischer Stabilität von Aminoboranen läßt sich manchmal nur schwer eine eindeutige Grenze ziehen. Die thermische Zersetzlichkeit von $\text{RB}(\text{NHR}')_2$, die nur gleichgewichtsbedingt ist (z.B. für $\text{R}' = \text{CH}_3$), verleitet dazu, das thermisch stabilere $\text{RB}(\text{NR}'_2)_2$ auch als thermodynamisch stabiler einzustufen, obwohl seine BN-Bindungen nachweislich stärker verdrillt sind. Die vergleichsweise enorme thermische Stabilität von $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**9**)¹³⁰⁾ oder $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$ wird hingegen oft kinetisch begründet, doch darf man dabei ihre relativ starke thermodynamische Stabilität gegenüber einer homofunktionellen Kondensation zu den oben erwähnten instabilen längeren Ketten nicht übersehen.

3.1.2.4 Zwischenstufen der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit



Die Umsetzung von überschüssigem $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (Vers.36) liefert im Gegensatz zu Vers.33 mit CH_3NH_2 kein Borazinsystem, sondern bietet mit einem ^{11}B -Signal von -43.4 ppm in der RL₂ einen starken Hinweis auf die Existenz einer stabilen Kette $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NH}-(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ (**8d**) vom Typ [-ay-]. Im präparativen Maßstab fällt **8d** nach T.TÄGER⁸⁾ im Gemisch mit [-yay-] und [-a-] an und bildet, wie erwartet, kein $(\text{ay})_3$ (vgl. Schema 9(c), S. 18).

Die gleiche Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ an Stelle von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ beim Versuch zur Darstellung von N,N',N''-Tris(dimethylamino)-borazin (**8c**) zeitigte schon früher (Vers.18) ein ähnliches Ergebnis.

Es gibt Hinweise, daß die enorme thermische Stabilität von Bis(2.2-dimethylhydrazino)-boranen wie **9**, etwa im Vergleich mit den Bis(isopropylamino)-boranen, nicht allein sterische Ursachen haben kann, sondern daß den basischen Hydrazingruppen (NR_2) hier eine noch nicht genau umrissene Rolle zufällt¹³⁰⁾, so gilt dies erst recht für die Interpretation von Versuch 18.

In Schema 12 setzt sich $\text{R}_2\text{N-NH}_2[-\text{y-}]$ mit $\text{RB}(\text{SR})_2[-\text{a-}]$ nach (a) zu (2.2-Dimethylhydrazino)-methylthio-methyl-boran **8** um (1:1) und in Konkurrenz nach (b) zunächst auch rasch mit **8** [-ay-] etwa zur Hälfte weiter zu **9** [-yay-] um (2:1). **9** und nicht umgesetztes $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ [-a-] gehen bei RT ihrerseits eine langsame Ligandenaustauschreaktion unter rückläufiger Bildung von **8** ein, entweder nach (c):
 $[-\text{yay-}] + [-\text{a-}] \longrightarrow 2 [-\text{ay-}]$ oder nach (g) und (d) über dimeres **8a**,

Über NMR-Messungen an **8**, läßt sich eine reversible, langsame Bildung eines Dimeren, **8a**, beobachten. **8a** kristallisiert im Verlauf von Wochen aus, verflüssigt sich aber beim Erwärmen schnell wieder zum monomeren **8**. Die in Schema 12 für **8a** vorgeschlagene Struktur steht im Einklang mit NMR-Daten. Die Koordination über den stärker basischen Hydrazin-Stickstoff - nachweisbar an einer $\Delta\delta^1\text{H}$ der NCH_3 -Protonen von $-0.33 \text{ ppm}^*)$ - führt zu den sterisch begünstigten (3+3)-Dimerisaten $[\text{ayy}^\oplus]_6^2$. Im Gegensatz zu den üblichen (2+2)-Dimeren $[\text{ay}^\oplus]_2^4$ der Aminoborane, bei denen die gegenseitige Addition zu einer höheren BN-Polarisierung und damit zu einer rückgekoppelten Bindungsverstärkung in den Dimeren führt, gleichen die Bindungsverhältnisse in einem (3+3)-Dimeren wie **8a** vielmehr denen eines unabhängigen AB-Komplexes. Das bedeutet, daß die zugeführte Elektronendichte der addierenden Base, ganz von den Liganden am Bor aufgenommen werden muß. Dazu muß die Base stark genug sein, um die π -rückbindenden Liganden überhaupt zu einer Bindungsaufweitung zwingen zu können. Die Konkurrenz zwischen π -Rückbindung und Addukt-bildung führt naturgemäß zu relativ lockeren Komplexen^{**)} .

Es ist noch nicht geklärt, warum sich aus **8** bis zu 100°C kein CH_3SH abspalten läßt. Ist es allein die bevorzugte Bildung des Dimeren **8a**, das über den tertiären Stickstoff eine CH_3SH -Abspaltung nach (f) nicht erlaubt? Hier sei darauf hingewiesen, daß stabile Dimere des (2+3)-Typs oder des üblichen (2+2)-Typs ganz allgemein die Bildung von Borazinen aus $[-\text{ay}-]$ hemmen, da sie eine Eliminierung oder eine Trimerisation erschweren (vgl. S.38).

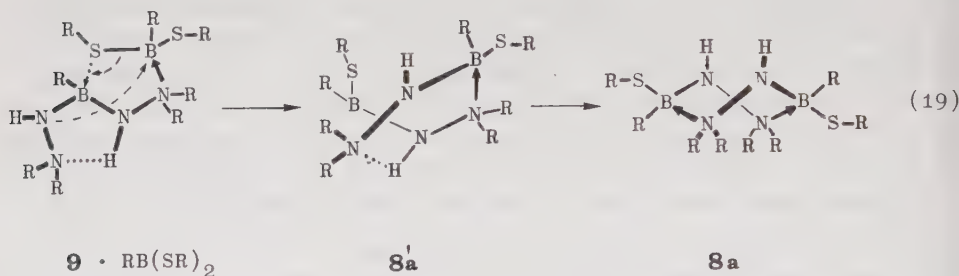
Andererseits liegt **8** jedoch weitgehend - besonders in der Hitze -

*) Der Abschirmungsverlust der NCH_3 -Protonen gegenüber der monomeren Verbindung ist erwartungsgemäß in den "Aminomethylthioboranen" geringer (ca. 0.25 ppm) als in den Bis-(methylthio)boran Amin-Addukten¹⁴⁸⁾. Dabei liegen aber die um 8 Hz aufgespaltenen ^1H -Signale (a/e-Konformationsisomere) mit 2.74 ppm entsprechend einem (-)I-Effekt in den Hydrazinen bei tieferem Feld in Übereinstimmung mit dem wahrscheinlich ähnlich dimerisierenden **21a**¹³³⁾ (Tab. 1 S.41).

**) Die Bindungsaufweitung $(p-p)\pi \rightarrow (n)$ führt z.B. in den Methylthioboran-Amin-Addukten zu einer Basizitätszunahme der leicht polarisierbaren Schwefelatome, erkennbar an einem $\Delta\delta^1\text{H}$ von $+0.30 \text{ ppm}$ der CH_3SH -Protonen¹⁴⁸⁾ in Umkehr zu den tautomeren Aminoboran-Mercaptan-Addukten. Sie zeigt sich aber auch an dem leichten Austausch der RS-Liganden, sowie ihrer erhöhten Nucleophilie bei der Bildung von Boronium-Chloriden in Gegenwart von CH_2Cl_2 ¹⁴⁸⁾.

monomer vor. Sollte somit die Wirkung der basischen, tertiären Hydrazingruppe allein die Übertragung eines Protons auf die B-SCH₃-Gruppe verhindern? Wenn dem so wäre, sollten Aminolysen nach (12) (vgl. S. 34) grundsätzlich in Gegenwart äquivalenter Mengen tert. Basen nicht ablaufen, bzw. sogar rückläufig sein, indem sich z.B. **4** mit CH₃SH in Gegenwart von NR₃ spalten ließe.

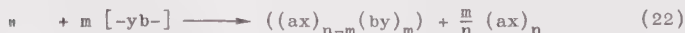
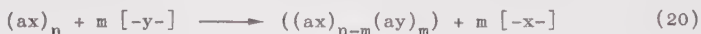
Daß dennoch ein Substituentenaustausch nach Schema 12 (c) ohne RSH-Abspaltung stattfinden kann, läßt sich nach (19) über das Dimere **8a** verstehen, indem den NH..N-Brücken eine entscheidene Rolle zukommt.



3.1.3 Cyclisch stabilisierte BN-"Ketten" als Zwischenstufen der Borazinsynthese

3.1.3.1 Cyclosilazane, Borthiine und Trithiadiborolane, cyclische Analoga von Aminen und Alkylthioborane

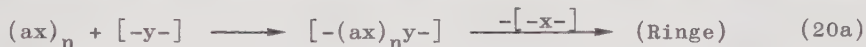
BN-Cyclocondensate können in Umkehr zu ihrer Bildung sowohl "Säuren" wie "Basen" (analog Reaktion (1), S.12) unter Spaltung heteropolarer Bindungen addieren, wobei sich "basische" (20), "saure" (21) oder "dipolare" Glieder (22) einzeln oder im Verband unter Beibehaltung oder Änderung der Ringgröße substituieren lassen.



Zur häufigsten basischen "Ring"-Substitution mit $m = 1$ zählen die partielle Hydrolyse, Aminolyse oder Hydrazinolyse von cyclischen BN- und BS-Verbindungen (vgl. (17), S. 43; (18), S. 44; (23), S. 52; (24), S. 58; (46a), S. 78; (59), (60), S. 106), während als saure "Ring"-Substitutionen mit $m = 1$ vor allem die Reaktionen von Borhalogeniden und Bormercaptiden bzw. -sulfiden mit cyclischen SiN^{-128,129} oder auch SnN- bzw.

auch SnC-Verbindungen (206) zu erwähnen sind. Substitutionen dipolarer Einheiten $[-yb-]$ nach (22), für die es noch keine allgemeine Untersuchungen gibt, sind identisch mit Reaktionen von Dipolen $(b=y)$ nach (5) bzw. (6), S.22, d.h. mit Reaktionen reaktiver Ringsysteme $(by)_m$, die wir formal als "Cycloadditionen" aufgefaßt haben (vgl. auch 3.2.3.7, S.112(63) und (64)). Nach (6a) können Ringsysteme $((ax)_n$ und $(by)_m$ miteinander jedoch nicht nur analog (22) unter Austausch dipolarer Einheiten $(ax)/(by)$ sondern analog (20) und (21) auch unter Austausch ihrer sauren und basischen Reste $[-y-]/[-x-]$ und $[-a-]/[-b-]$ reagieren* (vgl. (62), S.108).

Abgesehen von den sich hieraus ergebenden Synthesemöglichkeiten neuer Ringsysteme sind diese Reaktionen auch von Interesse für die Bildung von Ketten; denn in Umkehr zur "Synthese" von Ringsystemen sollten die basischen oder sauren Abbaureaktionen nach (20a) und (21a) primär über längere Ketten laufen. Diese können nach (20) oder (21) wiederum cyclisieren, d.h. "cyclisch stabilisierte Ketten" (vgl. 13) bilden



oder sich nach (20b, 20c, 21b und 21c) im Überschuß des Reagens zu kleineren Oligomeren abbauen lassen, die man formal als Additionsprodukte der Dipole $a=x$ bezeichnen kann.



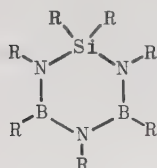
(vgl. den basischen Abbau von Borazinen (4) nach Schema 12, S.45 in Analogie zu (20b) oder den sauren Abbau von Tetrazadiborin (5) nach Schema 19, S. 84 in Analogie zu (21b).

Zum sauren Abbau von Cyclosilazanen mit Borhalogeniden nach (21a) und (21c) siehe¹⁵⁾, zum basischen Abbau von $(RB)_2S_3$ (10) mit prim. Aminen nach (20a) und (20b) vgl. Schema 13, S.55, siehe auch⁸⁾. Bei beiden Reaktionstypen konnten sowohl längere Kettenverbindungen nachgewiesen sowie einfache Verbindungen z.B. des Typs $[-bxa-]$ (Hal-BR-NR-SiR₂-Hal) und $[-yax-]$ (H-NR-BR-S-H) isoliert werden, Zitat 8 und 15).

Will man cyclisierungsfähige Amine $[b-y-b] = [-y-]$ und Borane $[x-a-x] = [-a-]$ ($-b = -H, -SiR_3$, und $-a = -SR, -Hal$) bei der Borazinring-Synthese nach (12) durch "cyclische Amine" $(-y-b)_n$ bzw. cyclische Borane

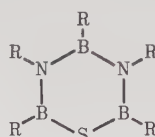
*) z.B. setzt sich $(R_2SiNRNR)_2$ (80) mit $(RB)_2S_3$ (10) unter Bildung von $(RBNR)_2S$ (23) und $(R_2SiS_x)_2$ um.

(-a-x)_n ersetzen, so bieten sich die Cyclosilazane für eine Silazanspaltung^{128,129} (-b- = -SiR₂-), die Borthiine (RBS)₃ oder besser die leicht zugänglichen Trithiadiborolane (RB)₂S₃ (**10**) hingegen für eine Aminolyse (-x- = -S- oder -SS-) (vgl. mit (13), S.35) an. Derartige Kondensationen mit cyclischen Säuren (-a-x)_n oder Basen (-y-b)_n lassen erwarten, daß bei Unterschub des spaltenden Agens u.a. cyclisch stabilisierte Zwischenstufen entstehen, z.B.:



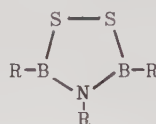
H3

(78)



H2

(13)



Z

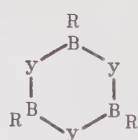
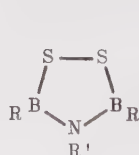
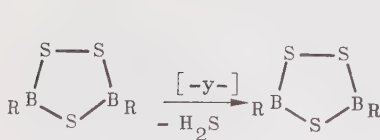
(12) (R = CH₃)



Sie lassen sich im Gegensatz zu ihren homologen, offenkettigen Vertretern hervorragend als Bausteine für weitere Kondensationen verwenden, da die entsprechenden Kettenverbindungen nur bei hinreichender kinetischer Stabilisierung isolierbar und damit gegenüber einer Kondensation inert sind.

3.1.3.2 Partiieller Abbau von (CH₃B)₂S₃ und (C₆H₅BS)₃ mit prim.

Aminen und Wasser



(23)

E₈		E₈	Z	H2	H_y
[-y-]					
Lit. 170)	C ₆ H ₅ N<	-	100% 14a	-	-
Vers. 64	CH ₃ N<	24% 10	67% 12	9% 13	<1% 4
" 65	H-N<	50% 10	19% 14	28% 15	~3% 4a
" 66	O<	50% 10	-	-	50% 16

(20)-analoge Cyclokondensationen von 3.5-Dimethyl-1.2.4.3.5-trithia-diborolan (**10**) $(-a-x)_n$ mit $[-y-] = C_5H_6NH_2^{170,8)}$, CH_3NH_2 , NH_3 und H_2O (1:1) nach (23) und von Triphenylborthiin (**11**) mit $[-y-] = CH_3NH_2$ (1:1) nach (24) werden in den Versuchen 64 bis 67 beschrieben.

Die nach (23) erhaltenen neuen Ringverbindungen*) 1.2.4.3.5-Dithiaza-diborolidin (**Z**) und 1.3.5.2.4.6-Thiadiazatriborin (**H2**), das auch bei der Umsetzung nach (24), vgl. S.59, auftritt, stellen Zwischenstufen auf dem Weg zum Borazin-System (**H**) dar. Wichtig ist, daß dabei kein 1.3.5.2.4.6-Dithiazatriborin (aya-x-a-x-) (**H1**) entsprechend **17a**, dem Monoaminolyseprodukt von **11**, nachweisbar ist. Die Produktverteilung zwischen **E_s**, **Z**, **H2** und **H_y** zeigt eine Verschiebung zu **E_s** und **H_y** bei sterisch wenig gehinderten Basen $[-y-]$. Hingegen wird mit größer werdenden Substituenten und abnehmender Basizität bevorzugt **Z** gebildet. T.TÄGER⁸⁾, der diese Reaktion systematisch untersuchte, fand bei Verwendung von Anilin in Übereinstimmung mit F.RIEGEL¹⁷⁰⁾ ausschließlich **Z**, während mit $t-C_4H_9NH_2$ überhaupt keine Ringbildung mehr stattfand. Vielmehr entstanden Kettenverbindungen (vgl. S.51) im Gegensatz dazu verläuft die Cyclisierung des $t-C_4H_9-B_2N_3$ -Homologen (**42**) nach (85), Versuch 12 völlig glatt.

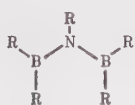
Das zunächst unerwartete Auftreten von **H** und **H2** nach (23) sowie die Abhängigkeit der Ausbeute von der Art der angreifenden Base $[-y-]$ sei an Hand von Schema 13 erklärt. Danach wird **E_s** (a-x-a-xx-) zunächst ein oder maximal zwei Mol Base addieren. Das 1:1-Amin-Addukt kann nach einer Protonenumlagerung (von N nach S) unter Lösung der BS-Bindung α) an der Sulfan- (-x-) oder β) an der Disulfan-Brücke (-xx-) in die BN-Kette I $[-a-x-ay-]$ oder II $[-a-xx-ax-]$ übergehen. Je weicher oder je sperriger die angreifende Base ist, um so eher wird eine kinetisch kontrollierte Spaltung zum thermodynamisch stabileren II erfolgen**). Dies läßt sich mit der Bildungsrate des Fünfringsystems **Z** (aya-xx-)⁵ überprüfen, da dieser bevorzugt nur aus einer intramolekularen Cyclisierung von II unter H_2S -Abspaltung hervorgehen kann. Dagegen ist eine Cyclisierung von I unter Eliminierung von H_2S_2 zu einem B_2NS -Vierringsystem (aya-x-)⁴ vergleichsweise unwahrscheinlich; I wird vielmehr bei einer einfachen Kondensation mit sich selbst oder mit II, III, IV oder V zu den Ketten VI $[-aya-x-ay-]$ oder

*) Beschreibung in Kap. 3.3.3

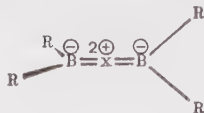
**) vgl.Fußnote S.54

VII[-a-x-ayay-] für die Bildung des Thioborazin-Derivats **H2** (ayaya-x-)⁶ verantwortlich sein. Die untergeordnete Bildung von **H** (ay)₃ sollte vorwiegend über eine Oligomerisierung der Ketten IVa und IVb - auch unter Beteiligung der Ketten III [-ya-x-ay-] und V[-ya-xx-ay-] - zu VIII[-ayay-] und IX[-ayayay-] möglich sein. Wie sehr die Produktverteilung der Reaktion (23) von der Reaktivität der angreifenden Base abhängt, zeigt die Reihe $H_2O > NH_3 > CH_3NH_2 > C_6H_5NH_2 > t-C_4H_9NH_2$ ⁸⁾. Abgesehen von einer Änderung der Stöchiometrie - wir betrachten hier nur einen Basenunterschub bei Vorgabe von $(RB)_2S_3$ (Molverhältnis gegen 1:1) - beeinflussen Änderungen der Reaktionsbedingungen wie die Reaktionstemperatur (zwischen -60°C und 20°C), die Art des Lösungsmittels, die Konzentration (50% bis 5%) und die Zugabegeschwindigkeit nur im untergeordneten Maße die Produktverteilung, jedoch mit der Tendenz, daß mildere Bedingungen und möglichst geringe Basenkonzentration die Ausbeute an **Z** erhöhen (vgl. auch T.TÄGER⁸⁾). Die Ausbeute wird entscheidend von der Bildung und Spaltung des 1:1-Basen-**ES**-Addukts kontrolliert. Dabei lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

******) In den xx-verbrückten Diboryl-hydrazinen, -peroxiden und -disulfiden $R_2B-xx-BR_2$ findet sich eine höhere (p-p) π -BX-Bindungsordnung als in ihren homologen, einfach x-verbrückten Diboryl-aminen, -oxiden und -sulfiden $R_2B-x-BR_2$ (x = NR, O, S), in denen zwei Boratome um die p-Orbitale eines x-Atoms konkurrieren (vgl. PE-spektroskopische Untersuchung D.NÖLLE, H.NÖTH und J.KRONER¹⁷¹⁾). Da der Absolutbetrag der π -Bindungsordnung in der Reihe $S < O < N$ im allgemeinen wächst, so wird auch der relative Unterschied vergleichbarer B-x-B- und B-xx-B-Ketten für x = NR ($\Delta \delta$ ¹¹ ≈ 13 ppm) am größten sein; dies um so mehr als NR in den Diborylaminen nur ein Elektronenpaar zur Verfügung stellt, wobei abgesehen vom effektiven Elektronenmangel sich auch nur eine einzige π -Ebene ausbilden kann, in der sich neben dem zusätzlich "störenden" Substituenten am N im Vergleich zu O und S alle Reste zusammendrängen müssen (I). Dagegen besitzen O und S jeweils zwei p-Orbitale für die (p-p) π -Rückbindung mit den beiden Boratomen, so daß sich theoretisch auch ein lineares Kumulen-Analoges (II) oder eine ebenfalls sterisch günstigere "Dach"-Konformation (III) einstellen kann (vgl. H. VAHRENKAMP⁴⁶⁾).



(I)

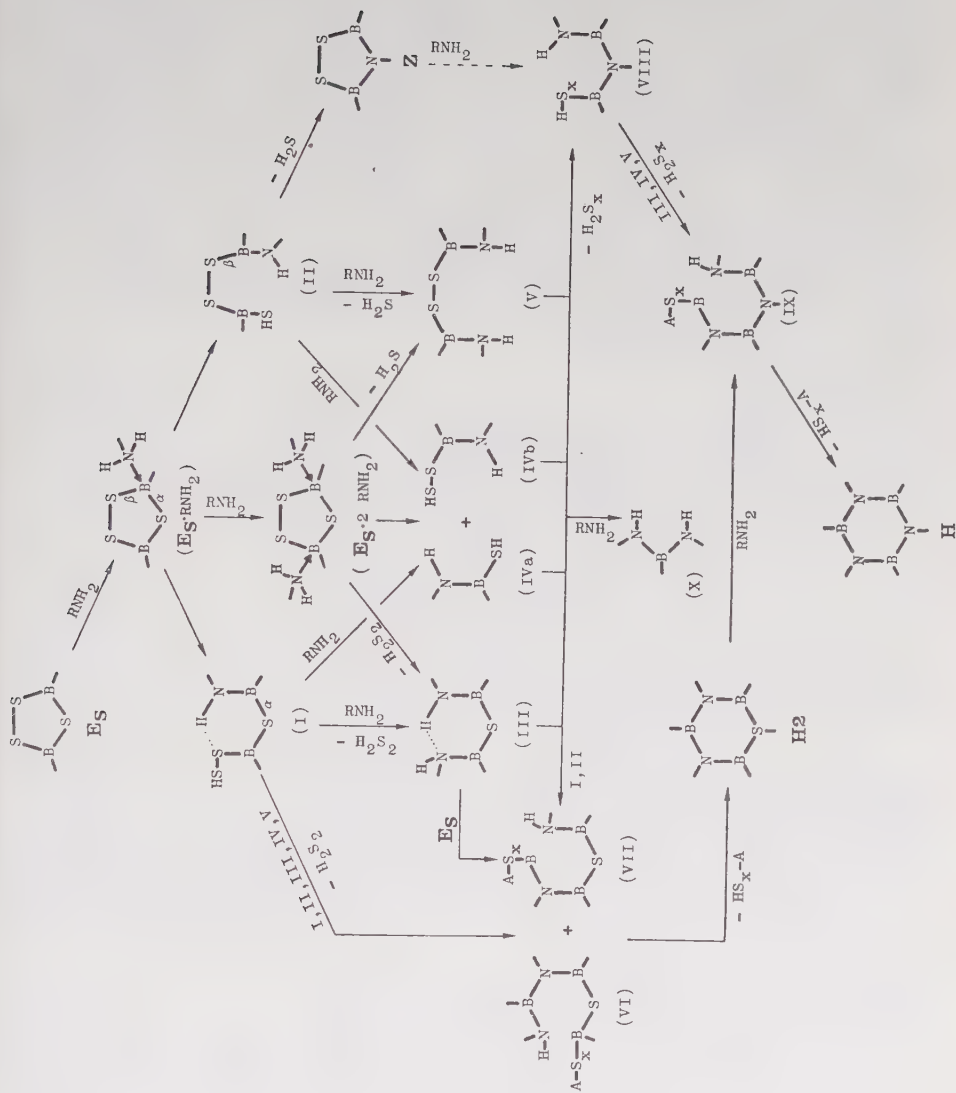


(II)



(III)

Doch setzt auch in diesem Fall die gegensinnige Ladungsverschiebung Grenzen für eine optimale Rückbindung, wie sie in den B-xx-B-Ketten mit zwei separaten



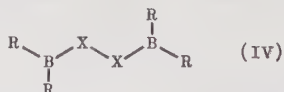
Schema 13

Abbauschema von Trithiadiborolanen (E_S) mit primären Aminen nach (23)
(Zwischenstufen zum Borazin)

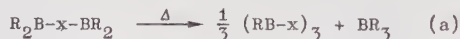
1) Die Addition einer "weichen" Base mit einer "weichen" Säure wie **Es** führt spezifisch und relativ "langsam" zu einem stabilen des-aktivierten 1:1-Addukt, das bei rascher Abscheidung praktisch die gesamte zugesetzte Basen-Menge (1:1) bindet, ohne daß es zum 2:1-Konkurrenzaddukt kommt. Ein stabiles 1:1-Addukt wird bei Erhöhung der Temperatur nur langsam und damit selektiv zum thermodynamisch stabileren II ^{**)} spalten. II kann einerseits schneller cyclisieren als mit sich selbst oligomerisieren, zumal auf Grund der langsameren Bildung seine Konzentration immer klein bleibt. In Abwesenheit freier Base können auch keine schnelleren Nebenreaktionen stattfinden, so daß die Reaktion zum **Z**-System praktisch quantitativ verläuft (vgl. $C_6H_5NH_2$ ^{170,8)}) .

[**) Fortsetzung]

B-x-Bindungen gegeben ist. Dazu kommt, daß in den B-xx-B-Ketten eine sterisch günstigere Anordnung vorliegt, die bei einer höheren Symmetrie (trans/trans, vgl. IV) mit $\mu = 0$ zu einer merklichen Stabilisierung gegenüber den gewinkelten, leicht verdrillten und damit stärker polaren B-x-B-Spezies führt.

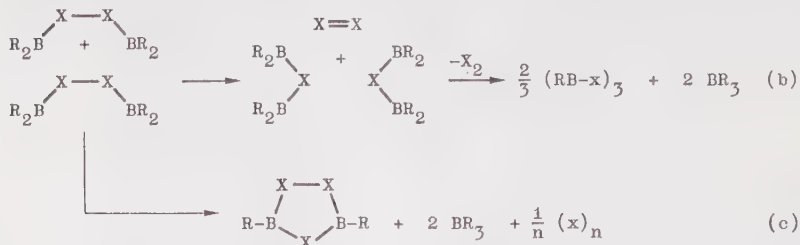


Dies zeigt sich deutlich in einer unterschiedlichen thermischen Stabilität, da $R_2B-x-BR_2$ leicht einer Disproportionierung nach



unterliegt.

Einer höheren thermischen Stabilität der B-xx-B-Ketten steht jedoch mit zunehmender BX-Gesamtbindungsstärke in der Reihe $S < N < O$ eine relative Abnahme der X-X-Bindungsstärke entgegen, die den Stabilisierungseffekt einer besseren (p-p) π -Wechselwirkung wieder aufwiegen kann. Bei der thermischen Zersetzung der B-xx-B-Ketten steht daher nicht so sehr eine Disproportionierung nach (a) als zunächst eine xx-Bindungsspaltung nach (b) oder (c) im Vordergrund,



Die geringere Bindungsstärke der BS-Bindung im Vergleich zur BN-Bindung im Vergleich zur BN-Bindung lassen bei geringerem π -Anteil neben der größeren Bindungslänge, der geringeren Elektronegativität und der grösseren Polari-

2) Bei reaktiven, sperrigen Basen kann es noch während der Adduktbildung (1:1) zu deren Spaltung unter Ringöffnung kommen:

a) Die Spaltung kann schneller sein als die Addition, wodurch die 1:1-Addukt-Konzentration und somit auch die Auftrittswahrscheinlichkeit eines 2:1-Addukts klein bleibt. Eine schnellere Spaltung hat jedoch den Nachteil, daß sie nicht ausschließlich zu II sondern auch zu I erfolgen kann (starke sterische Effekte ausgenommen^{**}). Nur wenn die Cyclisierung von II zu **Z** oder eine Kondensation von I zu **H2** schneller als ihre Bildung ist, wird ein Ansteigen der Konzentration von II oder I verhindert und damit auch eine weitere Oligomerisation oder mögliche Nebenreaktion von II und I mit noch vorhandener freier Base zu den Ketten III bis V begrenzt, wie sie z.B. bei sperrigen Basen eintreten kann.

b) Erfolgt jedoch die Spaltung langsamer aber spezifisch zu II, so wächst dafür die 1:1-Addukt-Konzentration an und es kommt bei reaktiven Basen auch zur Bildung von 2:1-Addukten, die zwangsläufig wiederum zu den Ketten III bis V führen. Diese reagieren in Konkurrenz zur freien Base mit II, falls dieses nicht schnell genug zu **Z** cyclisiert, und bilden über VII den Heterocyclus **H2** oder über VIII und IX den Borazinring (**H**). Sind III und besonders IV und V auf Grund sterischer Hinderung nicht mehr reaktiv genug, so werden sie selbst zu Endprodukten der Reaktion, dabei kann es bei örtlichem Aminüberschuß auch zur Bildung von Bisaminoboranen (X) [-yay-] kommen. Die Bildung derartiger Ketten dominiert, wenn die konkurrierende Cyclisierung von II ganz unterbleibt (z.B. für $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, vgl. T. TÄGER⁸⁾).

3) Starke, "harte" (elektronegative) Basen führen zu einer raschen und unselektiven Adduktbildung, wobei sich die Reaktivität des Primäraddukts und der Primärketten gegenüber einem weiteren Basenangriff im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**Es**) deutlich erhöht. Dies ist be-

[**) Fortsetzung]

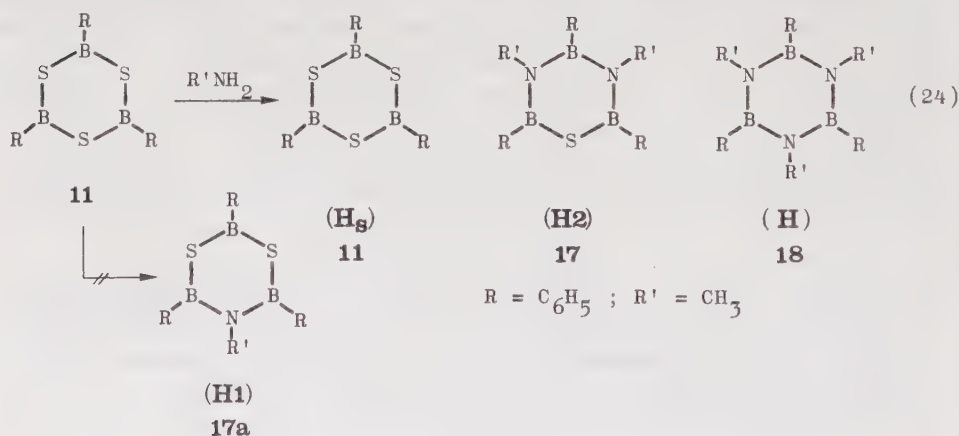
sierbarkeit den Stabilitätsunterschied zwischen $\text{R}_2\text{B-S-BR}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -79.0 ppm) und $\text{R}_2\text{B-SS-BR}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -75.5 ppm) weitgehend zusammenschumpfen ($\Delta\delta^{11}\text{B}$ 3.5 ppm)

Hingegen ist für R_2BSSBR_2 eine Zersetzung nach (c) unter Bildung des stabilen **Es**-Systems nachgewiesen. Die geringe Stabilisierung von

R_2BSSBR_2 in Richtung auf R_2BSSBR_2 kann sich durch (+)M-Substituenten am Bor noch weiter abschwächen oder sogar umkehren, so daß z.B. für die bevorzugte Bildung der Ketten II oder I in Schema 13 fast nur noch sterische Faktoren maßgeblich sein können. Für die unterschiedliche Stabilität der Ketten III und IV (Schema 13) wird mit den zwei Aminogruppen die BS- π -Bindung praktisch unerheblich, dafür können Konfigurationseffekte unter Einbeziehung der B-S-B-Einheit bei Bildung eines Hückel-Systems gegenüber einem durch eine SS-Brücke unterbrochenen π -System in diesem Fall stabilitätsbestimmend werden.

dingt durch eine hohe Polarität, die sich in einer stärkeren Basizität der Zwischenprodukte und auf Grund des induktiven Effekts auch in einer stärkeren Elektrophilie der substituierten und benachbarten Boratome verglichen mit "weichen" Basen äußert. Eine hohe (B-y)-Gesamtbindungsenergie bei relativ schwächeren (p-p) π -Bindungsanteilen führt insgesamt zu einer mesomeren Destabilisierung der auftretenden Ketten unter Abschwächung benachbarter BS-Bindungen. Somit resultiert nach einer schnellen 2:1-Adduktbildung und einer unspezifischen Spaltung in Richtung auf IV quantitative Oligomerisierung über VIII und IX (z.B. für $[-y-] = H_2O$) zu **H₀** Trimethylboroxin (**16**), ohne daß sich andere Zwischenprodukte nachweisen lassen.

Bei der Aminolyse von Triphenylborthiin (**11**) mit Methylamin (1:1) nach (24) läßt sich kein Monoaminolyseprodukt **H1** (**17a**) nachweisen. Neben unverbrauchten **11** und wenig B-Triphenyl-N-trimethylborazin (**18**) läßt sich nur **H2**, 3.5-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-1.3.5.2.4.6-thiadiazatriborin (**17**), isolieren*.



Das Produkt der Reaktion (27) läßt sich nach Schema 14 nur so erklären, daß ein zunächst gebildetes 1:1-Addukt gegenüber weiterem Basenangriff reaktiver ist als das Borthiin selbst und daher sehr schnell ein 2:1-Addukt durchlaufen wird. Eine Spaltung des 1:1-Addukts sollte nämlich über die Kette Ib sehr schnell zum Dithiazatriborin (**H1**) führen, wenn diese nicht mit weiterer Base zu den Ketten Vb, IVa/I und III/ $[-a-]$ abgebaut werden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Adduktbildung schneller als die Spaltung zu Ib sein sollte, wodurch

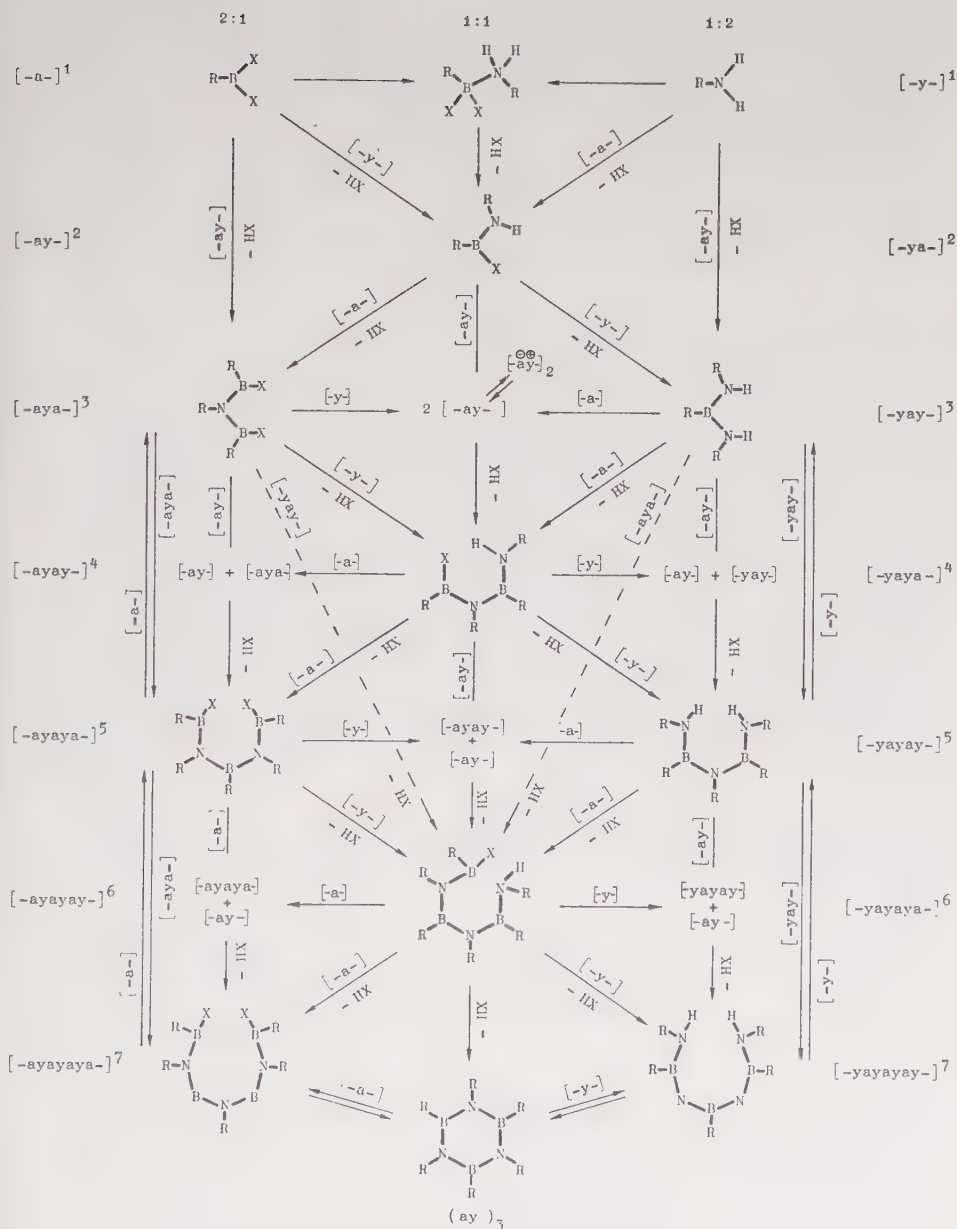
*) Der Nachweis von Triphenylboroxin ist auf ein partiell hydrolysiertes Ausgangsprodukt (**11**) zurückzuführen.

die Basenkonzentration sehr schnell gegen Null geht. Eine weiterhin mögliche Oligomerisation oder eine Disproportionierung von Ib sollte gegenüber einer Cyclisierung zu **H1** auch nicht begünstigt sein; somit bleibt als mutmaßliche Erklärung für die Reaktion (24) auch bei Basenunterschub in der Tat nur eine schnelle nahezu quantitative Bildung eines 2:1-Addukts, aus dem die Ketten Vb, IVa/I und III/[-a-] hervorgehen. Analog Schema 13 reagieren diese untereinander über VII zu **H2** und teilweise auch über VIII und IX zu Borazin(**H**).

3.1.4 Zusammenfassung

Zur Borazinbildung als [-a-]/[-y-]-homo-Kondensation

Gerade die Aminolyse von $(RB)_2S_3$ nach (23) und von $(RBS)_3$ nach (24) bestätigt mit der Bildung von 1.2.4.3.5-Dithiazadiborolidin (**Z**) neben 1.3.5.2.4.6-Thiadiazatriborin (**H2**) und 1.3.5.2.4.6-Triazatriborin (**H**) (vgl. Schema 13, S. 55 und Schema 14, S. 59) ebenso wie die Aminolyse von $RB(SR)_2$ in Gegenwart von 1.2-H-Hydrazinen nach (10b), S. 32 und (11), S. 33 mit der glatten Bildung der 1.2.4.3.5-Triazadiborolidin-Systeme (**E**) **3** bzw. **6** und **7**, daß die Bildung des Borazin-Systems (**H**) über einen vierstufigen Kondensationsmechanismus nach (15), S. 37 benachteiligt ist, wenn sich in Konkurrenz schon die nach ein, zwei oder drei Kondensationsschritten durchlaufenen Vorstufen durch Bildung anderer stabiler Systeme wie der obigen abfangen lassen. Es hat sich außerdem gezeigt, daß das Borazin-System (**H**) keine so große kinetische Stabilität besitzt, wie man bisher auf Grund seiner hohen Bildungstendenz bei der thermischen Zersetzung einer Reihe von Bor-Verbindungen des Typs [-ay-], [-aya-] und [-yay-] annehmen mußte (vgl. z.B. (9), S. 31). Die Cyclokondensation dieser Ketten verläuft in der Regel unter einer Entropie-günstigen Gleichgewichtsverschiebung dreistufig. Die Stabilisierung des entstehenden, Benzol-isosteren 6π -Hückel-Systems mit optimaler π -Wechselwirkung (Symmetrie D_{3h}) gilt allgemein als unumstritten. Daß jedoch die auf der einen Seite so günstige Geometrie des Borazintrings auf der anderen Seite auch zu dessen Destabilisierung beiträgt, zeigt sich bei einer Hexaalkylsubstitution auf Grund einer mit zunehmender Größe der Substituenten stark wachsenden Pitzer-Spannung (vgl. S. 46 ff.). Dies äußert sich z.B. darin, daß sich Hexamethylborazin gegenüber Basen wie eine Säure verhält und durch Methylamin (aber auch durch Hydrazine und andere Basen) nach (17) S. 42, und Schema 11, S. 45, in



Schema 15

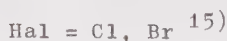
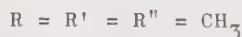
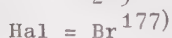
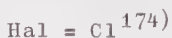
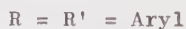
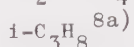
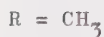
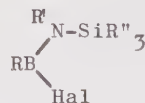
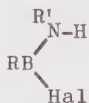
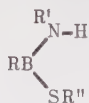
Kondensationsmechanismen der Borazinbildung $(RBNR)_3$.

Umkehr zu seiner Bildung (vgl. Schema 15) zu den thermodynamisch stabileren Bisaminoboran-Ketten $[-yay-]$ (**4b**) abgebaut wird, während es sich gegenüber Lewis-Säuren wie $RB(SR)_2$ vergleichsweise inert verhält. Die erforderliche erhöhte Reaktionstemperatur ($>80^\circ C$) für den Basenabbau von **4** deutet auf eine kinetische Stabilisierung des π -Systems hin, das für eine Adduktbildung eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordert, ähnlich dem σ -Komplex bei einem Angriff auf einen organischen Aromaten, bei denen jedoch im Gegensatz ein elektrophiler Angriff gegenüber einem nucleophilen Angriff bevorzugt ist.

Des weiteren sind in der Zwischenzeit von fast allen postulierten α, ω -funktionellen Zwischenstufen der Borazinkondensation (vgl. Schema 15) Vertreter selbst mit $R, R' = CH_3$, wenn auch z.T. nur als B-S-B-, oder B-SS-B-verbrückte Derivate isoliert worden, wie die Beispiele der folgenden Zusammenstellung zeigen mögen. Dabei fällt auf, daß die dipolaren Vertreter $[AY]$ mit $n \leq 2$: $[-ayay-]$, $[-ayayay-]$ fehlen, die wir auch als reaktiver im Vergleich zu $[AA]$ und $[YY]$ vorausgesagt haben (vgl. Fußnote S.39), während sich $[-ay-]$ möglicherweise durch Dimerisation selbst stabilisieren kann. Wie der Basenabbau der Borazine zeigt und wie auf S.42 ff. dargelegt, sind Ketten vom N-Überschuß-Typ $[YY]$ thermodynamisch eindeutig begünstigt, jedoch neigen sie wie alle Ketten zur Labilität und zu einer Entropie-bedingten Gleichgewichtsverschiebung. Aus diesem Grund sind die cyclischen Vertreter besonders interessant, da sie zwar stabil aber dennoch chemisch nicht inert sind.

Zusammenstellung von " α, ω -funktionellen" Aminoboranen als Bausteine für BN-Heterocyklen:

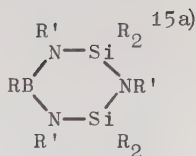
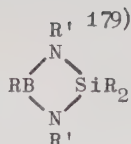
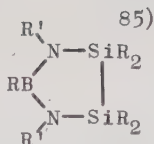
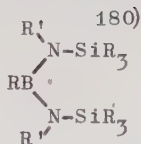
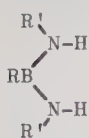
$[-ay-]$ -Typ:



[$\rightarrow$]

*) unsicher, nur auf Grund von $\delta^{11}B$ -Daten nachgewiesen.

[-yay-] -Typ :

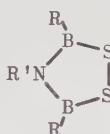
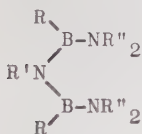


R = Alkyl, Aryl^{96,97)} R = R' = CH₃

R' = Alkyl, Aryl

R = C₆H₅^{129,178)}

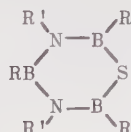
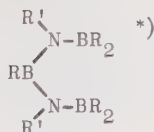
[-aya-] -Typ :



R' = H, R'' = CH₃
R = C₆H₅⁸⁷⁾, CH₃¹⁰¹⁾

R' = H, CH₃, C₆H₅¹⁷⁰⁾
R = CH₃

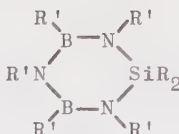
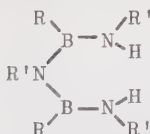
[-ayay-] -Typ :



R = R' = CH₃¹⁷⁶⁾

R = CH₃, R' = H, CH₃

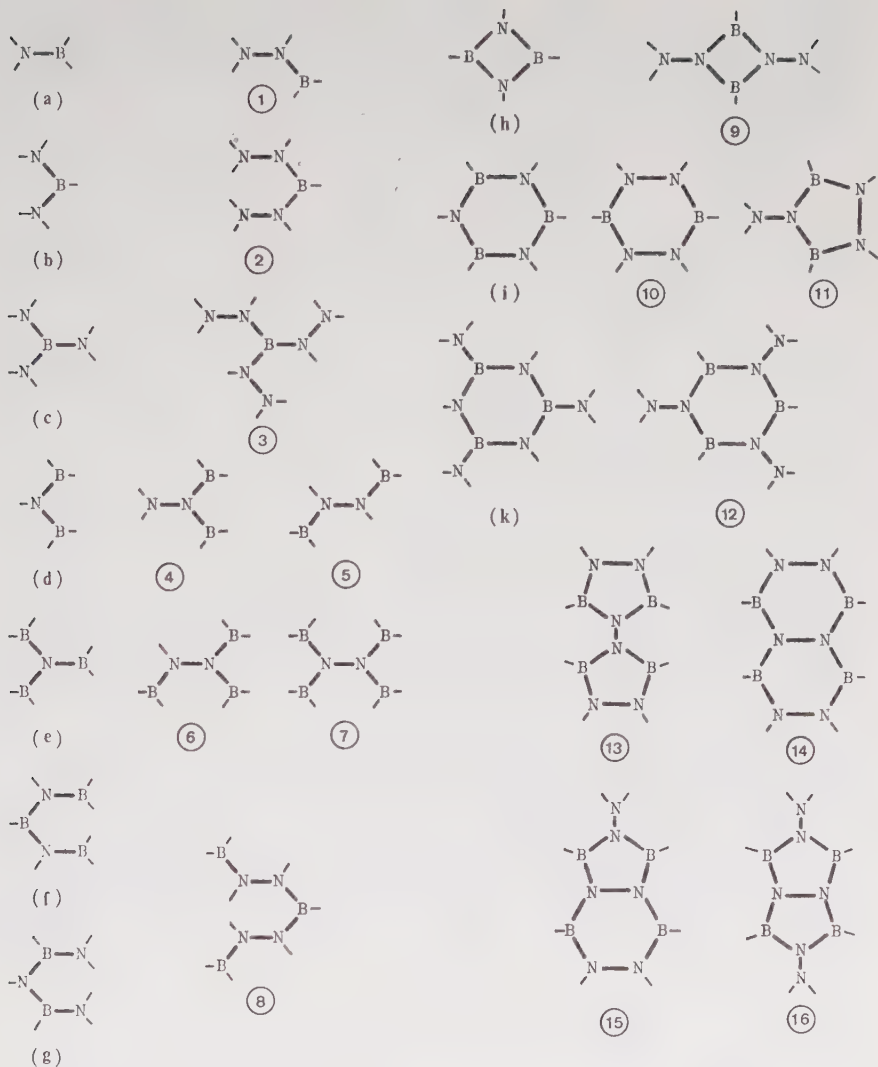
[-yayay-] -Typ :



R' = t-C₄H₉¹¹⁴⁾; C₆H₅
R = NH(t-C₄H₉), Cl; H, C₆H₅²⁰²⁾

R' = CH₃, R = CH₃¹²⁸⁾
R = C₆H₅^{129,178)}

*) Kette vom Typ [-ayaya-], bezüglich "homofunktioneller" Abspaltung von BR₃ jedoch als Typ [-ayay-] anzusehen.

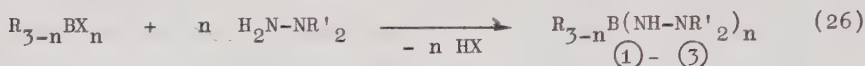


Schema 16

Gegenüberstellung nicht-cyclischer und cyclischer Aminoborane (a) bis (k) und Hydrazinoborane (1) bis (16) .

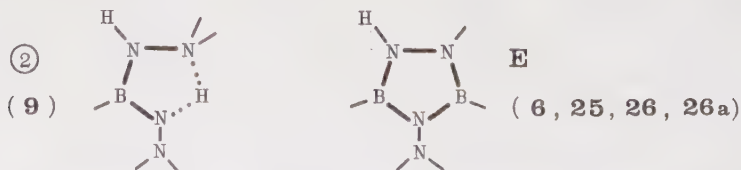
im Vergleich zu den Aminoboranen (Schema 16) eine größere Zahl von Stellungsisomeren, in denen das Hydrazin als 1.1- oder als 1.2-

Baustein auftreten kann : ④ / ⑤ , ⑨ / ⑩ / ⑪ / ⑫ , ⑬ / ⑭ / ⑮ / ⑯ (Schema 16, S. 65). Hydrazinoborane vom Typ ① bis ③ sind ausgehend von 1.1-dialkylierten Hydrazinen nach (26) (analog den Aminoboranen (a) bis (c)) zugänglich.



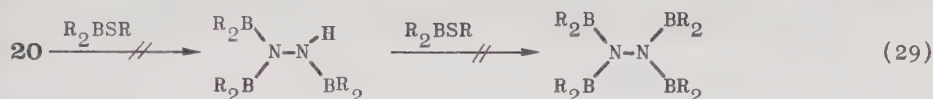
3.2.1.2 Lewis-Base und Lewis-Säure-Charakter nicht cyclischer Hydrazinoborane im Vergleich zu Aminoboranen

H. NÖTH¹³⁰⁾ zeigte die große Ähnlichkeit der Hydrazinoborane ① / ② / ③ ($R' = R = CH_3$) mit den sterisch vergleichbaren N-Isopropyl-Aminoboranen auf. Diese spiegelt sich in der Äquivalenz der ^{11}B - und ^1H -(CH_3B)-NMR-Daten (vgl. Tab.19, S.211) wieder. Sie läßt sich auch für das Methylthio-Derivat **8** im Vergleich mit homologen Aminoboranen wie **8d** bestätigen. Trotzdem sollten sich die aus einer "freien" N-Aminogruppe resultierenden besonderen Strukturmerkmale in ausgeprägteren Donoreigenschaften bei den Hydrazinoboranen niederschlagen. Lösungsmittel- und konzentrationsabhängige NMR- und IR-Messungen nach NÖTH¹³⁰⁾ schließen jedoch merkliche inter-molekulare NH...N- oder BN-Assoziationen über die freie Aminogruppe aus, dies wird auch durch die relativ niedrigen Siedepunkte unterstützt. Hingegen lassen sich die Daten gut mit intramolekularen Wasserstoffbrücken in ② (9) und ③ interpretieren, was sich auch in leicht erhöhten Schmelz- und Siedepunkten gegenüber den homologen N-($i-C_3H_8$)-aminoboranen im Gegensatz zu dem nicht assoziierten ① äußert. Weitere Hinweise auf intramolekulare NH...N-Brücken geben die Strukturdaten von ③¹³¹⁾ und die gute ^{11}B -Abschirmung (vgl. Tab.19, S.211).



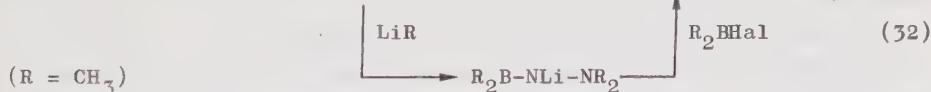
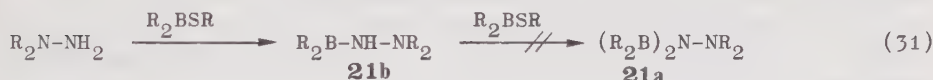
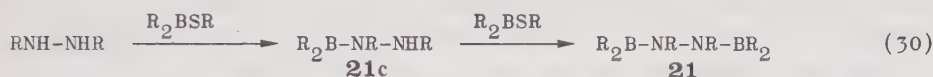
Inwieweit Wasserstoffbrücken die enorme thermische Stabilität von ② und ③ gegen eine Kondensation unter Hydrazinabspaltung mitbeeinflussen, mag ein Vergleich zwischen ② und dem stabilen 6π -System **E** (vgl. 3.3, S.135) andeuten. Die hohe Bildungstendenz von **9** zeigt

Es läßt sich auch nicht in nachweisbarer Konzentration im Gleichgewicht mit **20** feststellen. D.h., von den zwei theoretischen Möglichkeiten einer Zweifachborylierung des Hydrazins wird praktisch nur die 1.2-Borylierung beider Stickstoffatome verwirklicht. Ebenso wenig sind daher im Überschuß von R_2BSR nach (29) die Tris- oder Tetra-



(R = CH₃)

kis(boryl)hydrazine **20c** oder **20d** aus **20** zugänglich noch ist das 1.1-Diborylhydrazin **21a** nach (31) aus **21b** erhältlich (vgl.(15) S.37).



(R = CH₃)

1.1-Borylierungen von Hydrazinen sind bisher nur über Metallierung von **21b** nach (32) realisierbar, wie REGNET¹³²⁾ erstmals mit der Isolierung des ((C₆H₅)₂B)₂N-N(CH₃)₂ zeigen konnte. Dies bestätigt die Darstellung des permethylierten **21a**, dem Stellungsisomeren zu **20**, über die Lithiierung von **21c** durch H.FUSSTETTER¹³³⁾ (Tab.1).

3.2.1.4 Eigenschaften methylierter 1.2-Diborylhydrazine

Die nach (28) und (30) zugänglichen Diborylhydrazine **20** und **21** lassen sich zunächst als wasserklare unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten isolieren (Tab.1, S.70)*. Ihre thermische Stabilität ist offensichtlich höher als die entsprechender Diborylamine, die nach (9), S.31 leicht einer Disproportionierung unter BR₃-Abspaltung unterliegen (vgl.Fußnote S.54). Ihr Verhalten ähnelt daher mehr dem der Monoaminoborane, mit denen sie auch strukturell** eng verwandt sind (vgl.NMR-

*) Weitere Hydrazinoborane dieses Typs sind von H.NÖTH beschrieben⁹⁾.

**) Sie lassen sich praktisch als NN-verknüpfte orthogonal verdrehte Aminoborane auffassen.

Daten in Tab. 19, S.211 sowie Diskussion der PE-Spektren in 3.4.1, S.181).

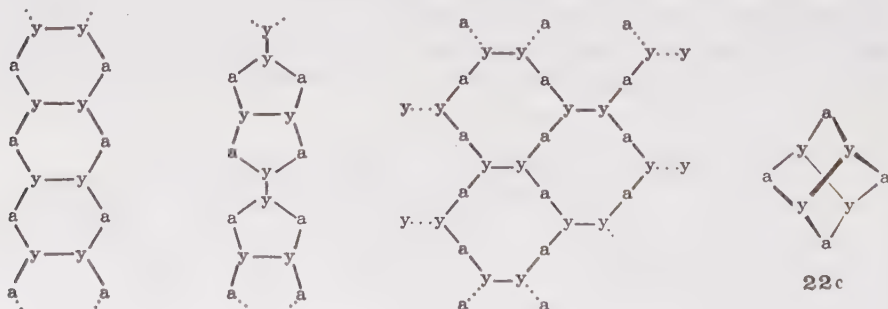
Tab. 1

Diborylhydrazine	Nr.	Kp	Ausbeute	Ver s.Nr.
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{B}(\text{CH}_3)_2$	21	$\frac{50^0}{41}$	91%	30
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-NH-B}(\text{CH}_3)_2$	20	$\frac{56^0}{155}$	90%	31

"Dimer" **20a**

Fp. $>150^0$ (Zers.)

Auffallend ist, daß **20** innerhalb von wenigen Tagen zu einer festen farblosen Masse durchkristallisiert, die sich jedoch nicht mehr unzersetzt schmelzen, d.h. monomerisieren läßt, dabei entwickelt sich ein selbst entzündliches Gas. Im Massenspektrum lassen sich neben **20** (m/e 112) mit m/e 57/56 $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ (möglicherweise auch $\text{B}(\text{CH}_3)_3$) und mit $m/e = 94$ $(\text{CH}_3\text{S})_2^*$ nachweisen. Die Tendenz der Ausbildung von "Addukten" ist bei den Bisborylhydrazinen stärker ausgeprägt als bei entsprechenden Aminoboranen und wächst stark mit der Acceptorfähigkeit des Bors. Diese müssen der Anlaß für die Instabilität vieler Hydrazinoborane sein, die über eine Redoxreaktion unter NN-Spaltung disproportionieren (vgl. 3.2.5 S.124 und (56), S.101). Die Struktur solcher Addukte ist noch weitgehend unbekannt, neben der Möglichkeit einer einfachen Dimerisation ($2+2'$ oder $2+3'$) und der Bildung eines hochsymmetrischen doppelt koordinierten Dimeren **22c** (vgl. S.91) werden bänderartige oder netzartige polymere Strukturen mit 10-, 6-Ring oder 5-Ringeinheiten diskutiert.



[ayya = $\text{R}_2\text{BNR-NRBR}_2$]

Schema 17

Assoziationsmöglichkeiten

*) Dieses kann nur direkt bei der Darstellung aus einem intermediär gebildeten $[\text{R}_2\text{BSR}]_2\text{-RNH-NHR}$ -Addukt entstanden sein (vgl. Schema 20, S.99).

3.2.1.5 Cyclische Hydrazinoborane durch Umsetzung von Bor-Schwefel-Verbindungen (RBX_2) mit Hydrazinderivaten ($\text{H}_2\text{N-NR}_2$, RNH-NHR , $\text{H}_2\text{N-NHR}$ und $\text{H}_2\text{N-NH}_2$)

Die Reaktion von BX_3 ($\text{X} = \text{Hal}, \text{H}$) mit verschiedenen Hydrazinen $\text{R}_{4-n}\text{N}_2\text{H}_n$ führt zu 2:1, 1:1 und 1:2 Addukten, die zumindest in einigen Fällen als Boronium-Salze formulierbar sind. Diese unterliegen mit zunehmender Alkylsubstitution am Hydrazin und in der Reihe $\text{X} = \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{Br} \quad (\text{J})^*$ einer leichteren thermischen Zersetzung unter N-N-Spaltung, HX-Entwicklung und teilweise auch ($n = 0$) einer X_2 - oder ($n = 4$) N_2 -Entwicklung. Dabei ließen sich neben polymeren BN-Aggregaten vor allem X_2BNR_2 und $(\text{XBNR})_3$ isolieren^{4,9,109,110}. Monomere Zwischenprodukte (z.B. $\text{X}_2\text{BNR-NR BX}_2$) oder Cyclohydrazinoborane $(\text{XBNHNR})_2$ ließen sich dabei nicht fassen. Die bisherigen Ergebnisse dieser Reaktionen erscheinen teilweise unübersichtlich und nicht eindeutig (vgl. die Diskussion über die Stabilität von Hydrazinoboranen 3.2.2.9, S. 100).

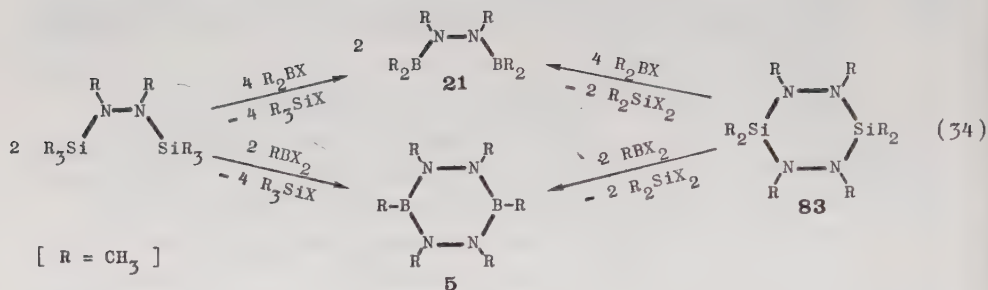


$\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}; \text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}; \text{X} = \text{Hal}, \text{NR}_2, \text{SR}$

Andererseits wurden über die Umsetzung von RBX_2 $[-a-]$ nach (33) mit den Hydrazinen N_2H_4 , RNHNH_2 , RNHNHR $[-yy-]$ ² bereits eine Reihe cyclischer ($n = 2$) Hydrazinoborane dargestellt^{3,5,158} jedoch ohne Isolierung von Zwischenstufen. Die Neigung zu dimeren oder polymeren Addukten ($\text{sp}^3\text{-B}$) nimmt wie gewöhnlich mit R , R' oder $\text{R}'' = \text{H}$ stark zu, hingegen scheinen größere Alkylreste die Bildung oligomerer Ketten ($\text{sp}^2\text{-B}$) zu indizieren¹⁵⁹. Dabei bediente man sich der üblichen Kondensationsmethode (vgl. (1), S.12 aber auch Fußnote S.64), in wenigen Fällen war die Metallierung des Hydrazins erforderlich. Die Solvolyse von BS-Bindungen (vgl. S.34) blieb dabei noch weitgehend ungenutzt. Dabei sollte gerade diese Methode wegen der Instabilität der Hydrazinboranaddukte und der entstehenden Cyclohydrazinoborane neben der Umaminierung in vielen Fällen entscheidende Vorzüge bieten. Die Ergebnisse der Reaktionen (35) bis (42) legen davon eindrucksvoll Zeugnis ab.

Auch Silylhydrazine sollten über Silazanspaltungen zum Aufbau von Hydrazinoboranen nach (34) geeignet sein, darüber sind jedoch eben-

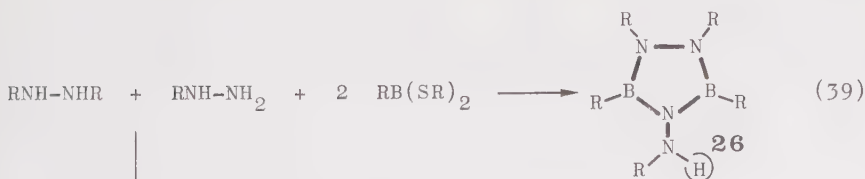
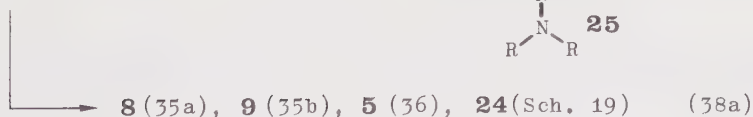
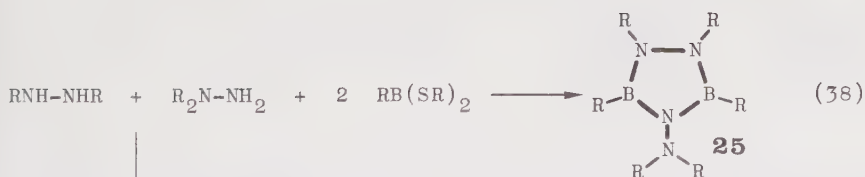
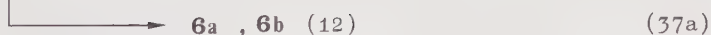
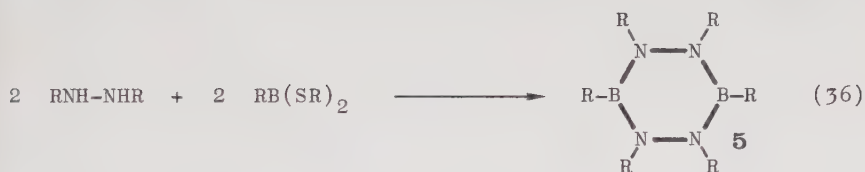
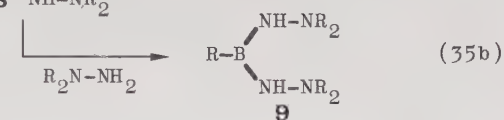
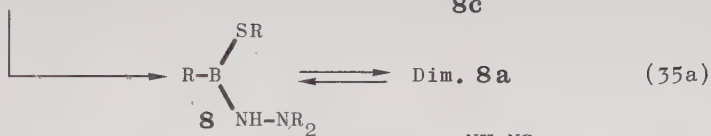
*) $\text{X} = \text{J}$ noch nicht näher untersucht

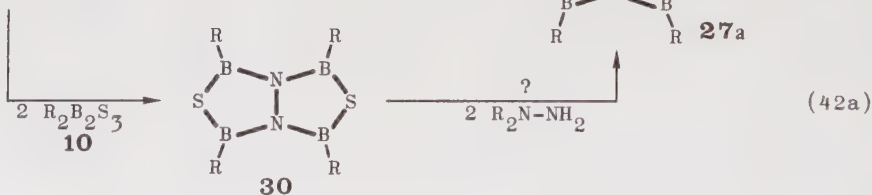
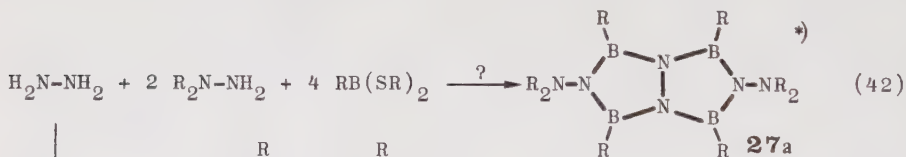
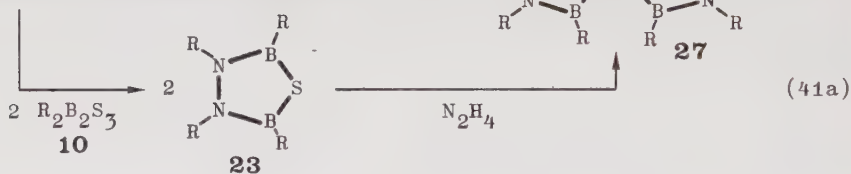
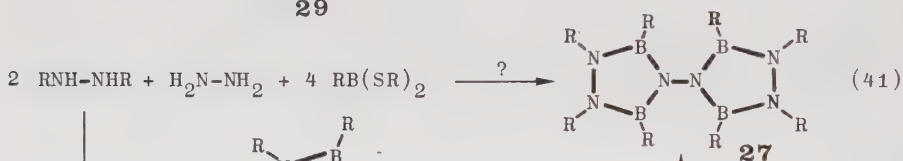
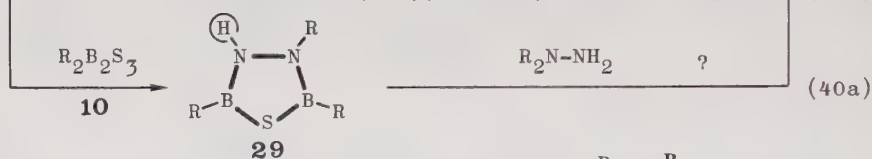
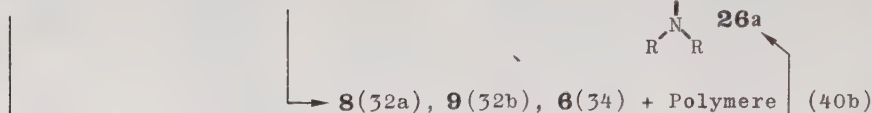
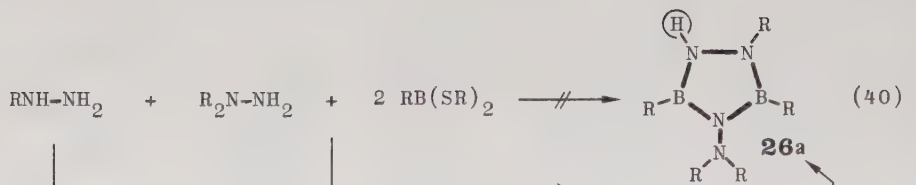


falls noch keine systematischen Untersuchungen bekannt.

Die bisher vertretene Annahme, daß Hydrazine mit Boranen wenn möglich nur als $[-yy-]$ ²-Bausteine reagieren oder anders ausgedrückt, daß die Produkte der Reaktion (33) ausschließlich als Tetrazadiborin-Derivate (10) (Schema 16) aufzufassen seien, ist nicht aufrecht zu erhalten. Diese irrige Annahme folgte wohl aus der größeren Stabilität der 1.2- (5) gegenüber den 1.1-Diboryl-hydrazinen (4) (vgl. (28) und (28a) sowie (29)) und dem Ausbleiben der "Borazol"-Bildung nach (35) (vgl. Schema 12, S. 48). Erste Hinweise, daß N_2H_4 $[=yy=]$ ^{1,1,2,2} oder $RNHNH_2$ $[-yy=]$ ^{1,2,2} nicht nur als 1.2- sondern entsprechend ihres Aufbaus wie primäre Amine auch als 1.1-Bausteine in cyclischen oder polymeren Hydrazinoboranen auftreten können, ergeben sich aus der Reaktion (43) ($R = C_4H_9$)¹⁵⁹ mit einem oligomeren Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung $(R_3B_3N_4H_2)_x$, dessen Struktur wahrscheinlich über BR-Brücken verknüpfte (11)-analoge Systeme zugrunde liegen.

Die Variationsbreite der Synthese von Ringsystemen aus Hydrazinen mit $RB(SR)_2$ und $R_2B_2S_3$ (10) zeigen zusammenfassend die Reaktionen (35) bis (43) am Beispiel der BCH_3 - und NCH_3 -Derivate stellvertretend für eine Reihe analoger Systeme. Im Gegensatz zu (35) (Vers. 18) gelingt mit $(CH_3)_2NNH_2$ nach (38) ein Ringschluß zu 25 einem N-Amino Triazadiborolidin-Derivat (11) (Vers. 16), dem Stellungsisomeren zum Tetrazadiborin 5 nach (36) (Vers. 22). Die enorme Stabilität des B_2N_3 -5-Ringsystems (vgl. 3.2.6) bedingt ebenfalls die Bildung von 6 und 26 nach (37) u. (39) (Vers. 17 und 21) in Form der 5-Ringe (11) aber nicht der Isomeren B_2N_4 -6-Ringsysteme (10). Die Umsetzungen mit $(CH_3)_2NNH_2$ führen allerdings nach (38a) und (40a) mit

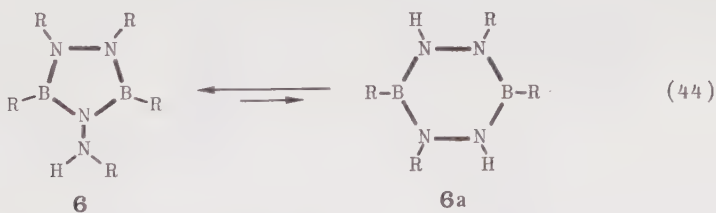




der Bildung von **8** und vor allem von **9** zu konkurrierenden Nebenreaktionen, die die Bildung von **26a** nach (40) sogar ganz verhindern. Ausgehend von dem isolierbaren cyclischen Zwischenprodukt **29** nach (40b)

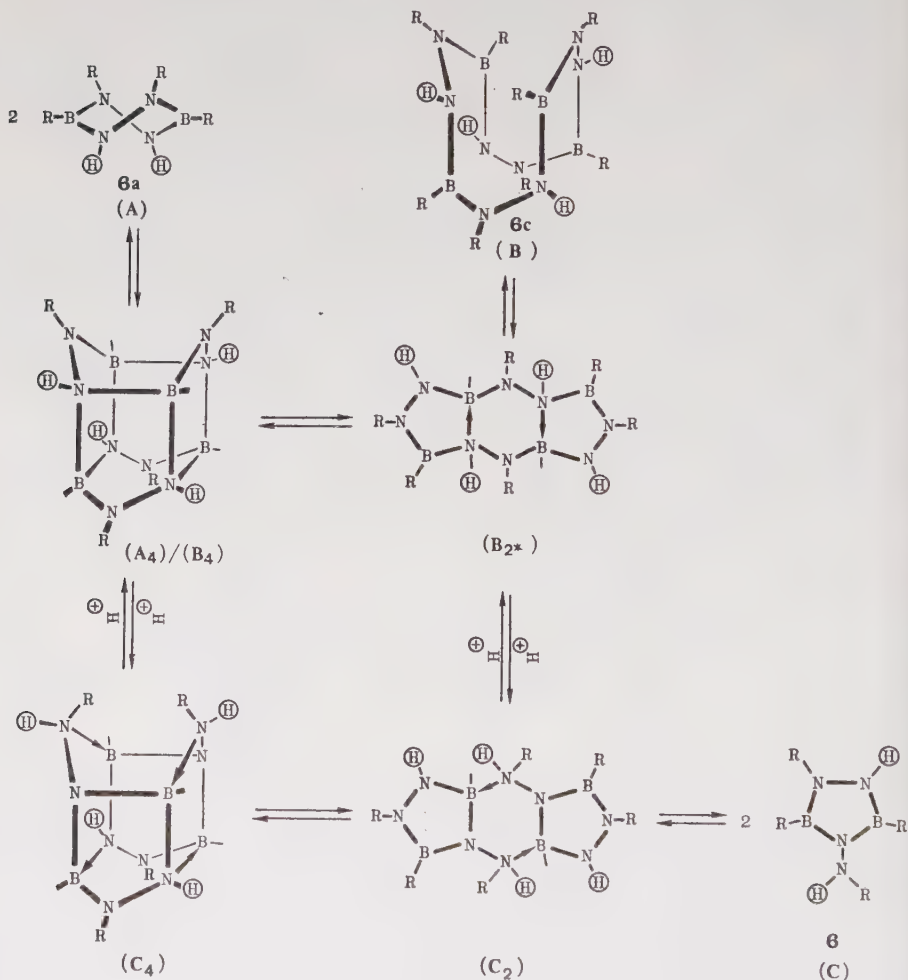
*) In Analogie zu $\text{R-N} \begin{array}{c} \text{R} \text{---} \text{B} \text{---} \text{R} \\ | \quad | \\ \text{N} \text{---} \text{B} \text{---} \text{N} \end{array} \text{R}$, (**48**), $\text{R} = \text{CH}_3$ nach (89d), S. 146

läßt sich eventuell dieser Nachteil umgehen und analog **23** auch die Ausbeute an **25** steigern. Ähnlich gelangt man nach (41a) mit N_2H_4 über **23** (Vers.14) zu dem N-N'-verknüpften Fünfringsystem **27** (**13** , Sch. 16). Die Isolierung des dazu Isomeren N-N'-Bisamino-tetrazatetraborabicyclo[3.3.0]octan **27a** (**16** , Sch. 16) sollte über das Zwischenprodukt **30** nach (42a) möglich sein, zumal eine (42)-analoge Umsetzung mit RNH_2 anstelle von R_2NNH_2 zum entsprechend N-R-substituierten "Bicyclus" führt. Hingegen war bei der Umsetzung (43) nach W. REGNET⁴) nur ein polymeres Produkt $(CH_3BNHNH)_x$ isolierbar. Die Verwendung von $C_6H_5B(SR)_2$ führt jedoch zum $(C_6H_5BNHNH)_2$ ^{4,158}, dessen Struktur als Tetrazadiborin heute allerdings fraglich ist. Tetrazadiborine **10**, mit denen wir uns in diesem Kapitel beschäftigen wollen, sind mit Sicherheit nur mit 1.2-disubstituierten Hydrazinen (Vers. 22,23,24,28) zugänglich. Die von **5** abweichende Struktur der Systeme **6**, **26** und **27** ist durch NMR- und z.T. durch PE-Spektren gesichert (vgl. Abb.9, S.150). Diese Verbindungen werden als Derivate des B_2N_3 -Systems in Kap. 3.3 diskutiert. Daß der Unterschied z.B. von **6** zu seinem Tetrazadiborin-isomeren **6a** andererseits gar nicht so groß ist und unter Umständen sogar nach (44) mit dieser Form im Gleichgewicht stehen kann, indem sie ein gemeinsames dim. Produkt bilden könnten,



wird durch einen Vergleich der Struktur dieser Dimeren, Sch. 18, veranschaulicht. Auf die dimere Struktur (C_4) kann nur in Analogie zu der für $(t-C_4H_9BNHNH)_4$ u.a. gefundenen Käfigstruktur (A_4) geschlossen werden¹⁶⁰). Die besonders günstige Form dieses Dimeren - keine Winkelspannung (5-Ringe!), hohe Symmetrie (Kugelannäherung) - macht sie auch für andere dimere Tetrazadiborinderivate wahrscheinlich und erklärt gleichzeitig die große Dimerisierungstendenz als Eigenart dieser Substanzklasse, im Gegensatz zu analogen Aminoboranen (b), zumal die abstoßende n/n-Wechselwirkung der benachbarten N-Atome und die destabilisierende Pitzer-Spannung in den B_2N_4 -6-Ringsystemen durch Ausbildung der stabileren Käfige eine starke Entlastung erfahren, diese

sind aber nur bei genügend aciden und sterisch begünstigten Derivaten als Dimere in Substanz faßbar. Relativ hohe Schmelzpunkte und anomales temperaturabhängiges Viskositätsverhalten für **5** deuten auch in flüssigen "monomeren" Tetrazadiborinderivaten auf eine entsprechende, möglicherweise fluktuierende Assoziation unter Austausch von $\text{RBNR}'\text{NR}''$ -Einheiten hin (Schema 18 vgl. auch Schema 23, S. 116) .



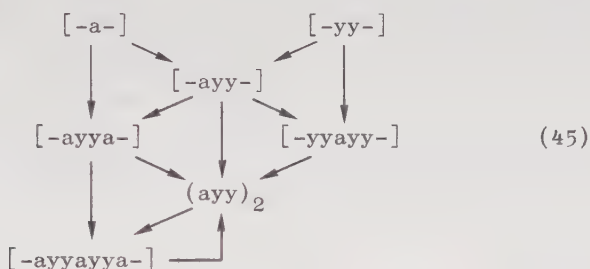
Schema 18

Isomerisierung zwischen Tetrazadiborin (**6a**), N-Amino-triazadiborolidin (**6**) und Octazazetrabora-cyclododekan (**6c**) .

3.2.2 Thioborylhydrazine als Zwischenstufen der Reaktion von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und cyclischer BS-Verbindungen mit $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$

3.2.2.1 Allgemeine Bemerkungen

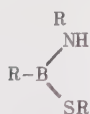
In Analogie zu dem in Kapitel 3.1.2 untersuchten System $\text{RB}(\text{SR})_2/\text{R}'\text{NH}_2$ [-a-]/[-y-] (Schema 9, S.18) analysieren wir auch das System $\text{RB}(\text{SR})_2/\text{R}'\text{NHNHR}'$ [-a-]/[-yy-] im Hinblick auf die Darstellung von Tetrazadiborinen und der nach (45) denkbaren nicht-cyclischen Zwischenstufen (vgl. (1), (2), (8) und (5) (25), S. 64).



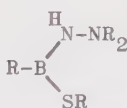
Dazu sind ebenfalls die analog (20) formulierbaren cyclisch stabilisierten Zwischenstufen, wie das 1.3.4-Thiadiazadiborolidin **23** $(-\text{ayya}-\text{x})^5$ zu berücksichtigen, die sich nach (46a) bzw. (46b) aus dem System $(\text{RB})_2\text{S}_3$ oder $(\text{RBS})_3/\text{R}'\text{NHNHR}'$ $(-\text{a}-\text{x})_n/[-yy-]$ ergeben.

3.2.2.2 Monoborylhydrazine (Reaktionsverhältnis 1:1)

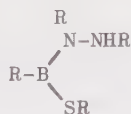
Das nach (35) - vgl. S.48 - erhaltene **8** zählt zu den ersten isolierten Methylthioborylhydrazinen. Es wurde schon als stabiler Vertreter eines [-ay-]-Typs ausführlich behandelt. Das nach (36) bzw. (45) auftretende **8**-isomere **22a** vom Typ [-ayy-] sollte beim Aufbau von $(\text{ayy})_2$ nach (45) eine ähnliche Rolle spielen wie [-ay-] bei der Bildung von $(\text{ay})_3$.



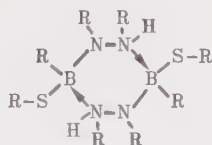
4c



8



22a

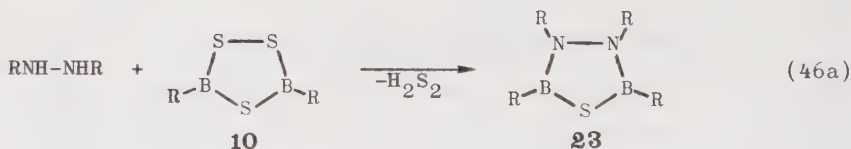
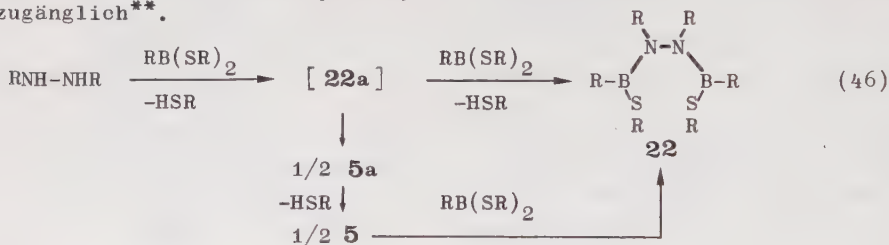


[22a]₂ ≙ 5a

Wegen der aktiven, d.h. nicht borylierten NHR-Gruppe wird **22a** im Hinblick auf das schwerfaßbare [-ay-] **4c** kaum isolierbar sein, es sei denn in Form seines zu **8a** isomeren Cyclodimerisierungsprodukts (Cyclodiboratetrazan) [-ayy-]₂ **5a***, aus dem durch Abspaltung von 2 Mol RSH direkt (ayy)₂ **5** entsteht.

3.2.2.3 sym-Bisborylhydrazine (Reaktion 2:1)

Symmetrische Bis(methylthio)borylhydrazine wie **22** vom Typ [-ayya-], die sich in ihrer funktionellen Gruppierung von den stabilen Methylthio-dimethylamino-methylboranen ableiten, sollten jedoch analog **20** oder **21** nach (28) und (30) aus überschüssigem RB(SR'')₂ und R'NHNHR' (2:1) nach (46) zugänglich sein, d.h. wenn man die Umsetzung (36) a) nach Zugabe der halben Menge Hydrazin abbricht oder b) mit der Zugabe eines weiteren Äquivalents RB(SR'')₂ fortsetzt. Ebenso läßt sich z.B. das zu **22** cyclische Homologe **23** (-ayya-x)⁵ nach (46a) (analog Vers.62) gewinnen. **23** ist aber nach Vers.61 auch aus **22**, bzw. aus **24** und CH₃B(SCH₃)₂, durch Umsetzung mit H₂S nach (85) zugänglich**.

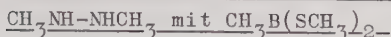


[R = CH₃]

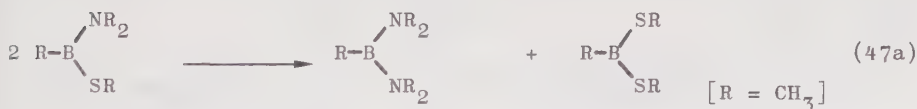
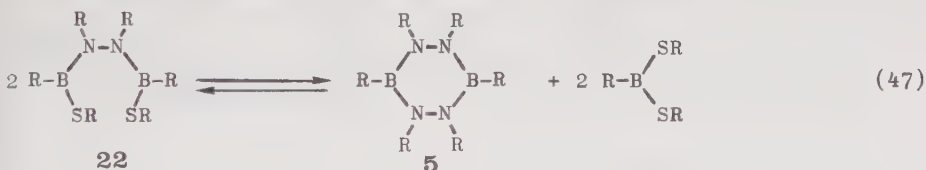
*) Nach Vers.22b (s.Fußnote S.264) läßt sich ein Festprodukt dieser Zusammensetzung isolieren, wenn man nach (36) ohne Lösungsmittel arbeitet oder in Umkehr von (36) in der Kälte überschüssiges CH₃SH auf **5** einwirken läßt. Das Produkt spaltet jedoch über 25°C im Vakuum Mercaptan wieder ab.

) Neuere Untersuchungen zeigen, daß **23 in Analogie zur Bildung von **22** in Umkehr von (47) direkt aus **5** und **10** erhältlich ist, dabei lassen sich auch unsymmetrisch B,B'-substituierte Derivate von **R** darstellen (vgl. (63), S. 112).

3.2.2.4 Zum Reaktionsverlauf der Umsetzung von



Die benzolische RL der Umsetzung (46) (vgl. Vers. 32) zeigt jedoch das ^1H -NMR-Spektrum (b) in Abb. 2, welches sich auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 80°C und nach wochenlangem Stehen bei RT nicht verändert. Zieht man das Benzol ab, so ergibt sich das Spektrum (D)* der Abb. 1. Die ^{11}B -Resonanz der C_6H_6 -freien Lösung zeigt drei Signale im ungefähren Verhältnis 1:2:1 bei -66.7, -45.5 und -31.1 ppm. Eine zunächst ausreichend erscheinende Erklärung für diese Spektren böte die Annahme, daß ein "instabiles 22" etwa zur Hälfte in 5 und $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ gemäß Gleichgewicht (47) "zerfällt" **!



Das Gleichgewicht (47) ließe sich mit der Stabilität des Ringsystems 5 und der Symmetriesierungsreaktion (47a) plausibel erklären. Neben dem experimentellen Beleg durch NMR-Spektren finden sich zur Unterstützung dieser Annahme drei weitere Anhaltspunkte:

- 1) Einstellung des Gleichgewichtes von der anderen Seite her,
- 2) Gleichgewichtsverschiebung bei der Trennung des Gemisches
- 3) Verschiebung des Gleichgewichts durch chemische Reaktionen

*) Das Spektrum (D) bleibt durch Zugabe von CH_2Cl_2 praktisch unverändert, während bei Zugabe von Benzol wieder die Signale von (b) Abb. 2 auftreten.

**) vgl. Stabilität der Diborylamine (10), S. 32 bzw. das System [-aya-], S. 34, sowie anderer Diborylhydrazine (vgl. 20, S. 69 und 22b, S. 91).

***) Im ^1H -NMR-Spektrum (D) (Abb. 1) sind d^1 und d^2 eindeutig $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ zuzuordnen. Hierfür spricht auch das ^{11}B -NMR-Signal bei -66.7 ppm. Die gemäß (47) mit gleicher Intensität zu erwartenden Signale c1 und c4 ($\delta^{11}\text{B}$ -31.1 ppm) sind 5 (vgl. b1 und b2 in Spektrum B) und $\delta^{11}\text{B}$ -32.2 ppm) zuzuordnen. Die restlichen Signale c2, c3 und das am Fuß von c4 erkennbare Multiplett bieten mit $\delta^{11}\text{B}$ von -45.5 ppm eine akzeptable Zuordnung für 22.

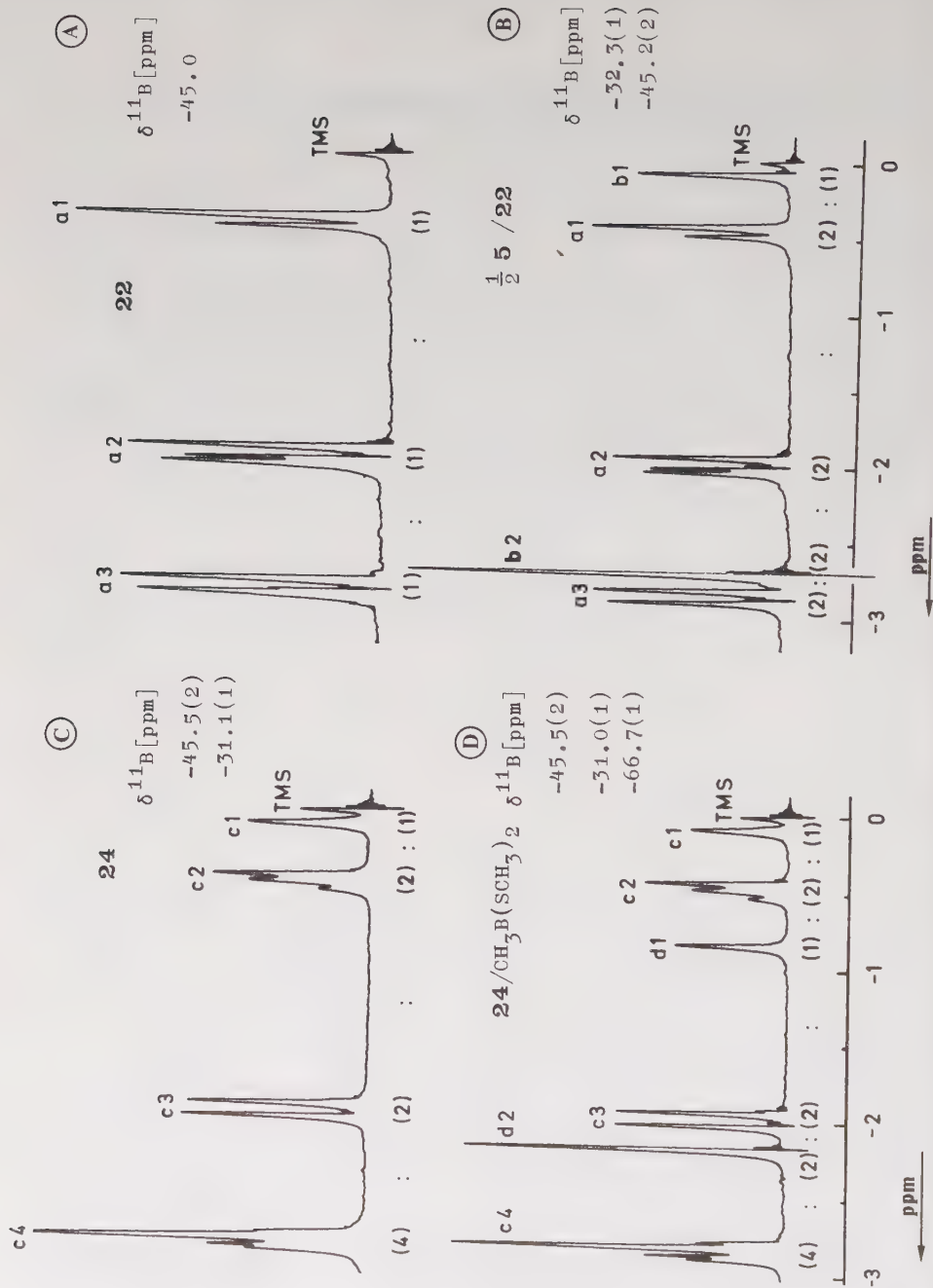


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektren zum Abbau von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2$ 5 mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (vgl. Schema 19, S. 84; Abb. 2, S. 82 (C_6H_6); Abb. 7, S. 139 ($\delta^{11}\text{B}$))

- ad 1) Die im Falle einer Gleichgewichtsreaktion (47) zu erwartende Rückreaktion von **5** mit 2 Mol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (Vers.31) liefert die gleichen Spektren (D) Abb.1 und (b) Abb.2 wie die Reaktion (46).
- ad 2) Bei der Vakuumdestillation läßt sich dieses Reaktionsgemisch (46) entsprechend der Flüchtigkeit der Komponenten in $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (Kp. $48^\circ\text{C}/12$ Torr) und **5** (Kp. $74^\circ\text{C}/16$ Torr) bzw. **33** (für NR = NC_2H_5 , Vers.7a, 60, Kp. $45^\circ\text{C}/1$ Torr) zerlegen, ohne daß ein vermutlich weniger flüchtiges **22** bzw. NC_2H_5 -Analoges zurückbleibt.
- ad 3) Bei Zugabe einer äquivalenten Menge von H_2X ($\text{X} = \text{NRNR}$, NR, O und S) zur RL (46) (vgl.Vers.1,2,8,9,16,17,22,59 und 61) tritt eine "Gleichgewichtsverschiebung" unter CH_3SH -Entwicklung und Ringschluß zu $\text{B}_2\text{N}_2\text{X}$ -Systemen nach (85) ein, während dies für BR = BC_6H_5 (vgl. Tab.2 und Vers.10), in denen kein **22**-Analoges auftritt, nicht beobachtet wird.

2.2.5 Nachweis eines Bishydrazinotriborans $\text{RB}(\text{NR-NR-BR-SR})_2$ Intermediat

Der schwache Punkt in der obigen Interpretation der NMR-Daten betrifft **5** (vgl. Spektrum (D) der Abb.1 $\rightarrow$ Signale c_1 und c_4). Dies gilt insbesondere für die Annahme, daß **5** gerade bis zur Hälfte mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ zu **22** abreaagieren soll. Hinzu kommt, daß die Lage eines Gleichgewichts (47) mit $\Delta n = 1$ von der Verdünnung abhängig sein sollte. Beobachtete Veränderungen (vgl. die Spektren (D) Abb.1 / (b) Abb.2) beim Verdünnen der $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen, lassen sich alleine auf durch Lösungsmittelleffekte hervorgerufene Signalaufspaltungen der Konformationsisomeren erklären. Drastische Konzentrationsänderungen in reinem CH_2Cl_2 zeigen jedoch keine Änderungen des "**22**: **5**"-Verhältnisses ($c_2 : c_1$ in (D) Abb.1), ein Argument gegen ein Gleichgewicht (47). Dieses sollte sich auch bei Temperaturerhöhung verschieben. Temperaturabhängige NMR-Messungen bis 140°C zeigen jedoch ausser einer Verbreiterung der Signale (Verlust der Feinaufspaltung und des "Dubletts" c_3) keine merklichen Intensitätsveränderungen. Ab 150°C werden nur noch die als Singulett aufgelösten Signale wieder schärfer. Das Signal c_2 ("**22**") gewinnt nun unter gleichzeitiger Abnahme von d_1 ($\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$) und c_1 ("**5**") an Intensität (Halbwerts-

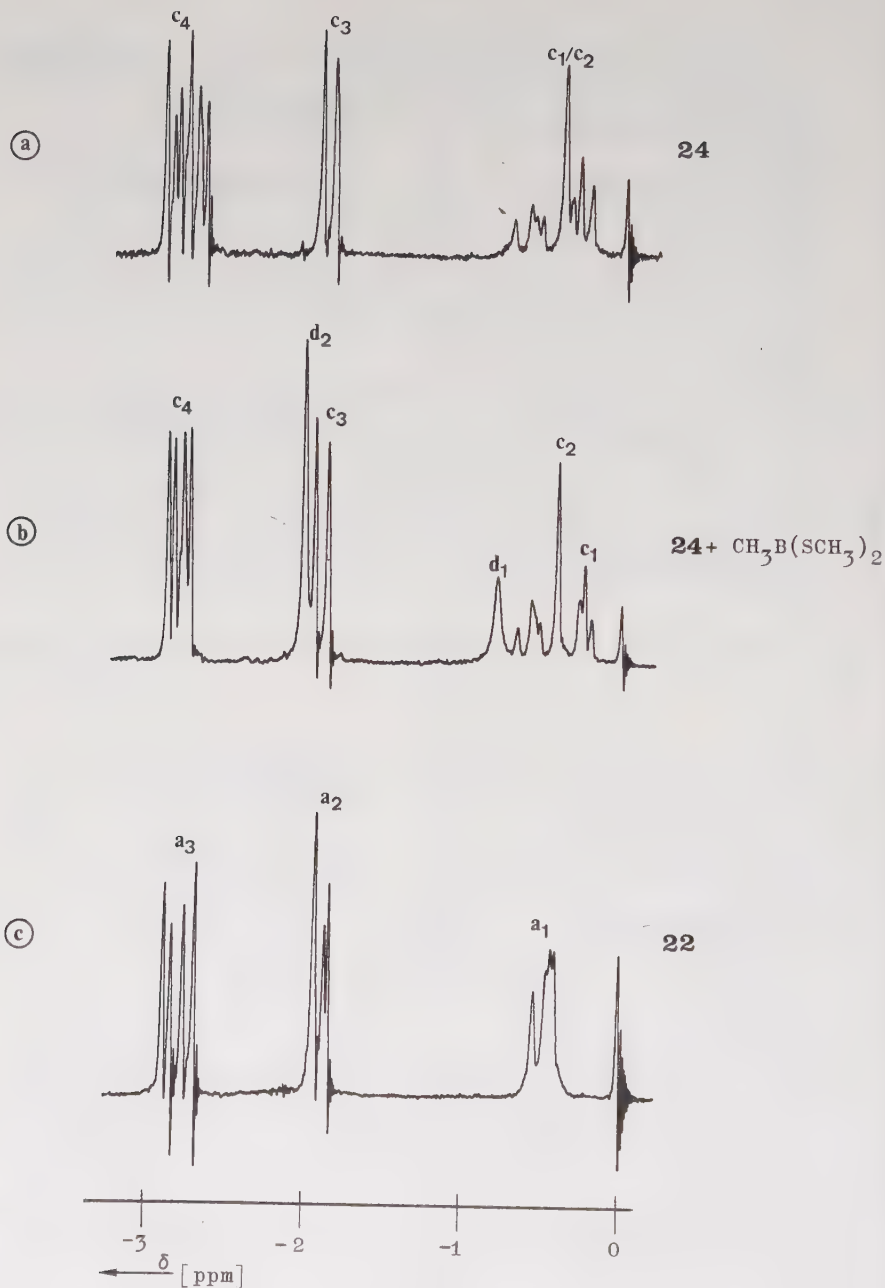
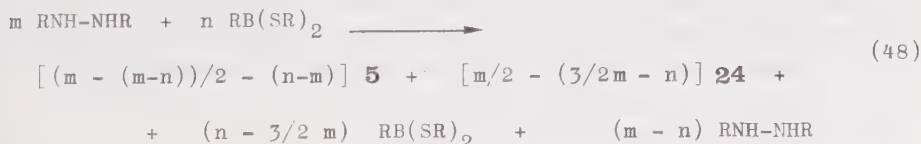


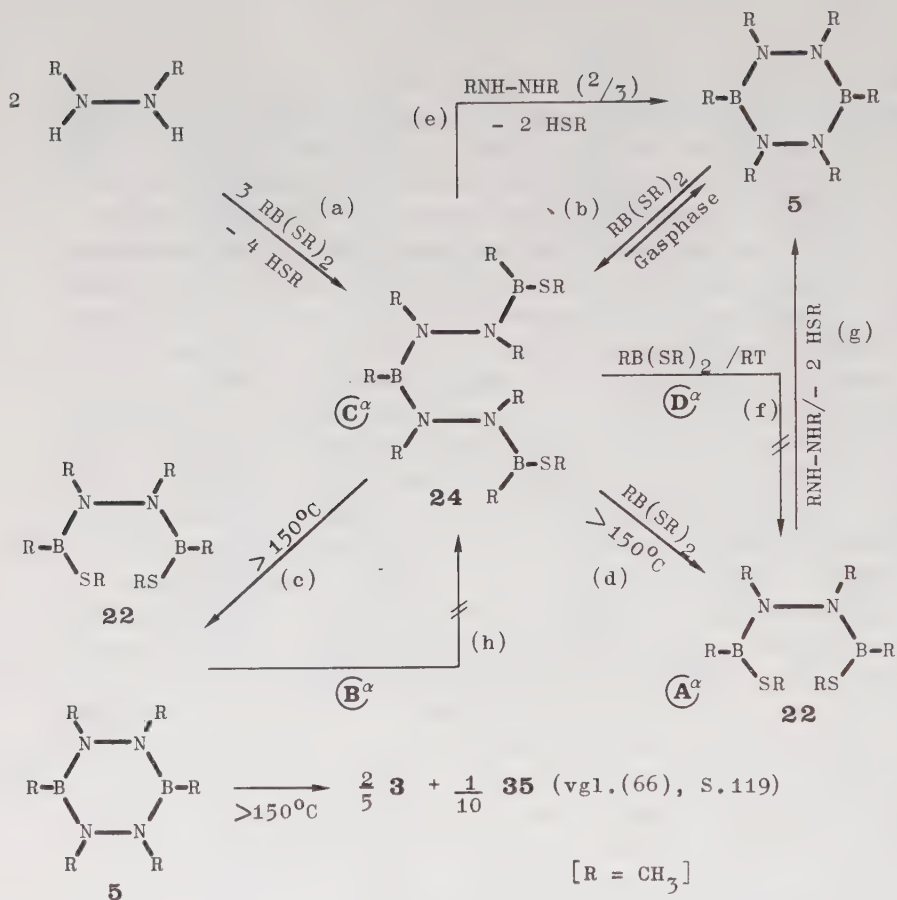
Abb. 2 δ^1H -NMR-Spektren von **24** (a), **24** + $CH_3B(SCH_3)_2$ (b), **22** (c) in C_6H_6 .
(vgl. Abb. 1, S. 80)

zeit im Bereich einer halben Stunde), so daß schließlich das Spektrum (b) der Abb.4 resultiert, das nach dem Abkühlen das Spektrum (A) (a) Abb.1 und 4 bzw. bei Zugabe von C_6H_6 das Spektrum (c) Abb.2 und 4 liefert. In parallel dazu aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren wächst das Signal bei -45 ppm ("22") auf Kosten der beiden Signale bei -31 und -67 ppm. Selbst nach Wochen erfolgt keine Rückverwandlung in die Ausgangsspektren (D) Abb.1 oder (b) Abb.2. Dementsprechend ließ sich nach zweistündigem Erhitzen von **5** mit $CH_3B(SCH_3)_2$ auf $160^\circ C$ **22** als im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeit in guter Ausbeute isolieren und massenspektroskopisch eindeutig identifizieren (Vers.32). Folglich kann bei der scheinbar unvollständigen Spaltung von **5** kein **22** entstehen. Vielmehr muß nach Schema 19(a bzw. b) ein Zwischenprodukt, **24**, gebildet werden, das erst ab $150^\circ C$ mit noch vorhandenem $CH_3B(SCH_3)_2$ gemäß Schema 19(d) irreversibel zum stabilen **22** weiterreagiert. Damit wird auch verständlich, weshalb die Kernresonanzdaten leicht "falsch" zuzuordnen sind.

Fügt man zur Reaktionslösung von $3 CH_3B(SCH_3)_2 / 2 CH_3NHNHCH_3$ weiter $CH_3B(SCH_3)_2$ hinzu, so ändern sich die relativen Intensitäten der Signale c_1 bis c_4 nicht (vgl. Spektren (C) und (D) in der Abb.1). Folglich reagiert $CH_3B(SCH_3)_2$ mit $CH_3HN-NHCH_3$ bei RT nur im Molverhältnis 3:2, bzw. mit **5** im Molverhältnis 1:1, wobei stets das Bis(hydrazino)triboran **24** anfällt, dem die Signale c_1 bis c_4 im Spektrum (C) bzw. (D) der Abb.1 zugehörig. Geht man von einem kleineren Molverhältnis aus, so entsteht entsprechend der größeren Hydrazinmenge **5**. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen beschreibt das Schema 19, S. 84. Sie belegen, daß **5** quantitativ nur bei Einhaltung eines 1:1-Molverhältnisses von $CH_3B(SCH_3)_2$ zu $CH_3HN-NHCH_3$ nach (36) entsteht, denn jedes zusätzliche Molekül $CH_3B(SCH_3)_2$ wird unter Bildung von **24** nach Schema 19 (b) ein Molekül **5** verbrauchen bis bei einem Molverhältnis von 1,5:1 ausschließlich **24** entsteht, das bis 80° mit weiterem $CH_3B(SCH_3)_2$ nicht zu **22** weiterreagiert. Dies läßt sich durch die allgemeine Gleichung (48) beschreiben*:



*) Die richtige Produktverteilung erhält man, wenn man jeden auftretenden negativen Klammerausdruck gleich Null setzt.



^α) Bezeichnung der entsprechenden ¹H-NMR-Spektren in Abb. 1, S.80 .

Schema 19

Umsetzung von Bis(methylthio) methylboran mit 1,2-Dimethyl-hydrazin.

Wenn das Molverhältnis CH₃B(SCH₃)₂ : CH₃NH-NHCH₃ kleiner als 1:1 wird, d.h. überschüssiges CH₃NHNHCH₃ vorliegt, kann zwar kein Bis(hydrazino)boran, d.h. die Kette [-yyayy-] RB(NRNRH)₂ (9a) nachgewiesen werden (vgl. Schema 20, S. 99). Vielmehr bewirkt möglicherweise eine Addukt-Bildung mit 5, die beschleunigte Zersetzung von 5 nach (66) zum Triazadiborolidin 3 (Schema 20, S.99). Dadurch mindert ein CH₃NH-NHCH₃-Überschuß dessen Ausbeute.

3.2.2.6 Eigenschaften des Bis[1.2-dimethyl-2-(methylthio- methylboryl)-hydrazino] methylborans

3.2.2.6.1 Kenndaten

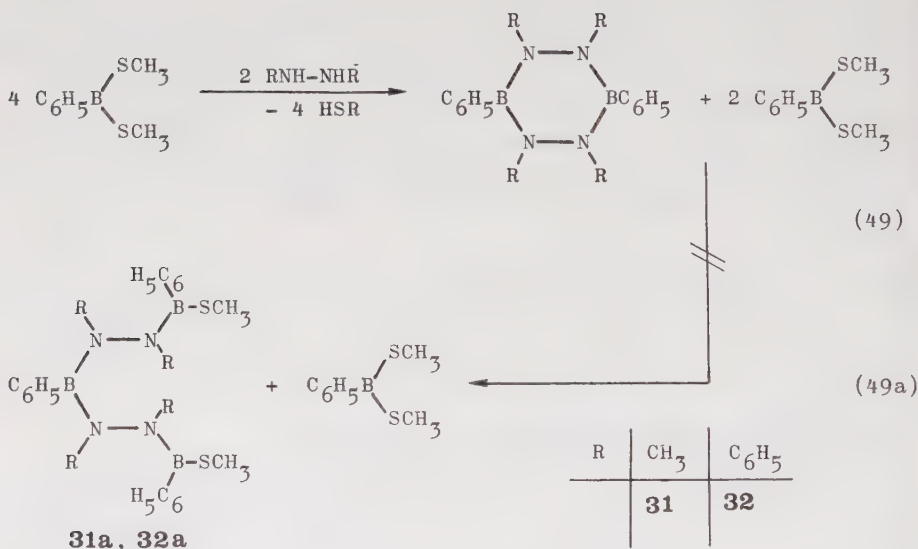
24, eine viskose farblose Flüssigkeit, läßt sich im HV bei 25°C langsam umkondensieren (Vers. 31). In der Gasphase läßt sich massenspektroskopisch jedoch nur $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und **5** nachweisen, wobei sich das etwas weniger flüchtige **5** im Rückstand anreichert (vgl. 3.2.2.4) während übergehendes **5** und $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ in der Vorlage wieder zu rekombiniert. Dieses Verhalten von **24** läßt sich mit Schema 19(b) beschreiben, ein Gleichgewicht, das auch NMR-spektroskopisch durch den Nachweis von Spuren von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ neben **5** in **24** belegt ist. Daß **24** keine einfache Mischung z.B. aus **5** und **22** darstellt, in der etwa ein schneller Austausch die NMR-Signale geringfügig wandern läßt, zeigt ein Vergleich der Spektren (B) und (C) Abb. 4; auch bei Zugabe von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ bleiben die Signale von **24** (Spektrum (D) unverändert, dabei zeigt sich hingegen in Benzol (Spektrum (a) und (b) Abb. 2) eine Abnahme der Aufspaltung, die auf einen Austausch mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ hindeutet.

24 wird beim Erhitzen über 150°C irreversibel in **22** und ein halbes Mol **5** zerlegt, 19 (c); bei dieser Temperatur unterliegt allerdings **5** selbst der irreversiblen Zersetzung zu **3** (vgl. S.119). Unter diesen Bedingungen geht **24** mit überschüssigem $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ quantitativ in das stabile **22** über (Schema 19(d)).

Die recht komplizierten Verhältnisse der $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2/\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ -Reaktion stellen, wie die ^{11}B -NMR-Daten der in Tabelle 2 aufgeführten Systeme lehren, einen Sonderfall dar. Ursache dafür scheint zu sein, daß die zu **22** und **24** analogen Hydrazinoborane im Vergleich zur Sechsringbildung nicht mehr hinreichend kinetisch stabil sind und damit ein einfacheres Reaktionsverhalten vortäuschen. Z.B. erlaubt die hohe Kristallisationsfreudigkeit von **31** und **32** und ihre beträchtliche thermische Stabilität eine leichte Abtrennung von überschüssigem $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$.

Tab. 2 $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Reaktion $\text{RNH-NHR} + 2 \text{RB}(\text{SR})_2$

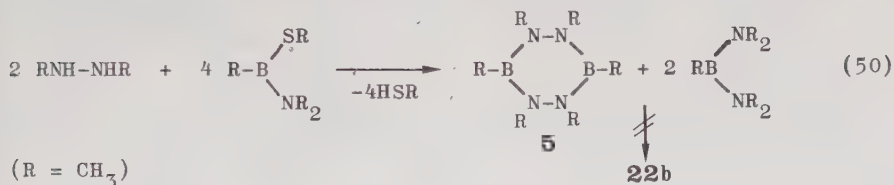
RB	RN	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]			Reaktion	Versuch
		$\text{RB}(\text{SR})_2$	$\text{RB}(\text{SR})\text{NR-}$	$\text{RB}(\text{NR-})_2$		
CH_3	CH_3	-66.7 (1)	-45.1 (2)	-31.1 (1)	Schema 19	29
CH_3	C_2H_5	-66.6 (1)	-45.7 (2)	-33.6 (1)	"	7a
CH_3	C_6H_5	-66.5 (1)	-48.8 (2)	-33.1 (1)	"	9
C_6H_5	CH_3	-65.2 (1)	-	-32.4 (1)	(49)	10
C_6H_5	C_6H_5	-65.2 (1)	-	-30.6 (1)	(49)	25



3.2.2.6.2 Substituenteneinflüsse und Stabilität analoger Systeme

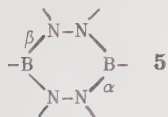
Neben thermodynamischen und sterischen Faktoren spielt offenbar die Basizität bzw. Nucleophilie des B_2N_4 -Systems gegenüber der Lewis-Acidität des angreifenden RBX_2 für eine Reaktion gemäß Schema 19(b) oder nach (49a) eine Rolle. Dies zeigt sich z.B.

(49a) eine Rolle. Dies zeigt sich z.B. bei der Dimethylhydrazinolyse von $\text{RB}(\text{SR})\text{NR}_2$ nach (50) (Vers.32)



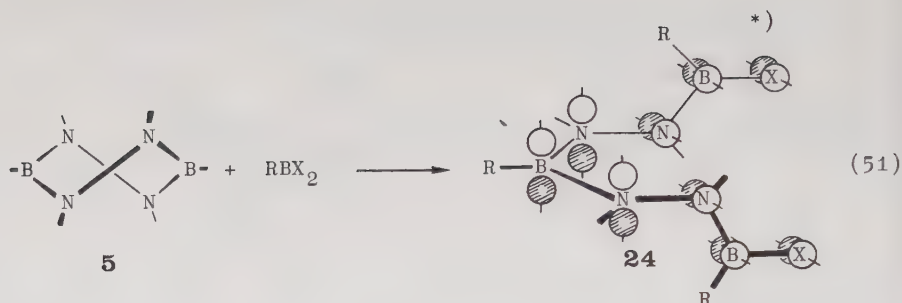
Hierbei disproportioniert das Aminoboran und **5** wird von wenig acidem $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ nicht mehr unter Ringöffnung angegriffen, obschon die zu **22** analogen Ketten X-BR-NR-NR-BR-X (**22b**) auf diese Weise nicht entstehen bzw. nachweisbar sind, darf man daraus nicht schließen, daß sie überhaupt nicht stabil sind und in Umkehrung zu (47) wieder in $(\text{RBNRNR})_2$ und RBX_2 zerfallen müssen ($\text{X} = \text{NR}_2$).

Die Faktoren, die im einen Fall die Bildung eines **24**-Analogen nach (49a) unterbinden, bestimmen im anderen Fall überhaupt dessen Existenz durch Verhinderung von Folgereaktionen des **22**-Analogen gemäß Schema 19(f). Von den vier zunächst qualitativ gleichwertigen BN-Bindungen in

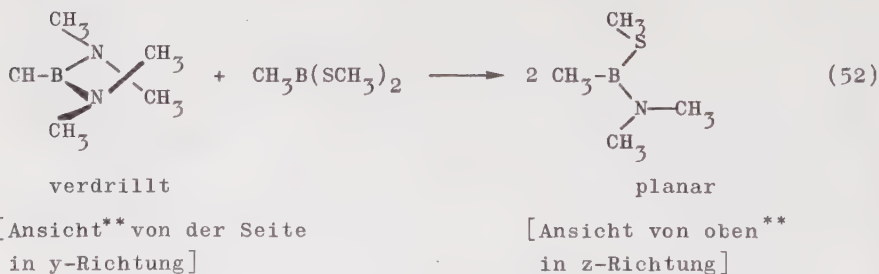


ist die Primär-Ringöffnung (α) mit einer Reaktionsschwelle von über 100°C gegenüber einer weiteren BN-Spaltung (β) nach Schema 19(d) zu **22** begünstigt. Das Auftreten eines stabilen

24 ist somit ein Beleg für die relative Instabilität des Ring-systems. Pizer-Spannung und vor allem die destabilisierende (n,n)-Wechselwirkung führen in dem elektronenreichen "schwach" konjugierten 8π -System (**5**) zu einer Verwinklung (vgl. Strukturvorschlag aus Korrelation mit dem Energieminimum in Übereinstimmung mit den PE-Daten 3.4.2, S.185) und einer damit verbundenen schlechteren BN-(p,n)- π -Wechselwirkung, die über eine wachsende BN-Polarisierung die biphilen Eigenschaften und damit die Reaktivität des Systems erhöht.



Das Aufbrechen einer BN-Bindung in **5** führt nach (51) zur freien Rotation um die NN-Bindungen, wodurch sich drei unabhängige, d.h. orthogonal verknüpfte BN-(π)-Ebenen in **24** ausbilden können. Die damit erreichte größere (p-p) π -BN-Rückbindung einerseits und die kleinere, destabilisierende NN-("n,n")-Wechselwirkung andererseits führen zu einer Stabilisierung von **24** gegenüber dem "gespannten", nicht planaren Ringsystem **5**, dessen spontane Spaltung nach Schema 19(b) somit verständlich wird. Ebenso läßt sich z.B. das ähnlich wie **5** verdrehte $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ nach (52) spontan mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ zum "planaren" $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ spalten.

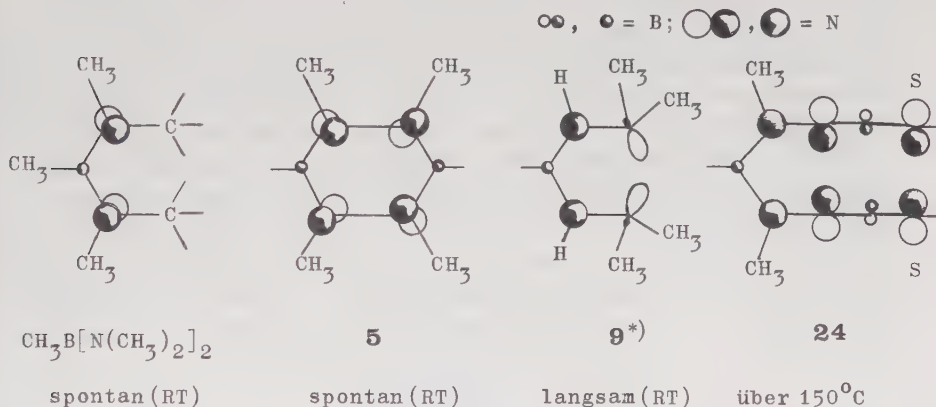


Die Stabilität des "Bisaminoboran-Systems" **24** gegen eine Spaltung mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ nach Schema 19(c) kann somit nicht allein auf Grund sterischer Effekte kinetisch, sondern muß im Vergleich zu (51) und (52) auch thermodynamisch verstanden werden. Dies läßt sich weiter verdeutlichen, wenn man den Zusammenhang zwischen Raumbedarf der

*) Eine von mindestens 20 Konformationsisomeren

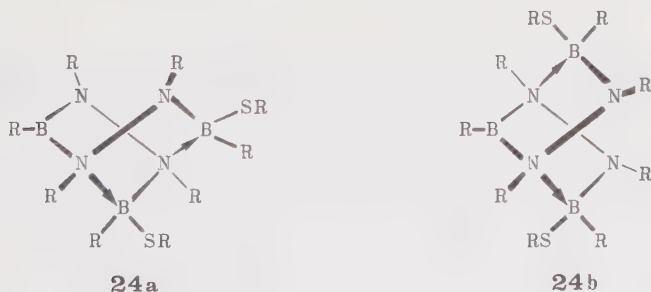
**) bezüglich der idealisierten π -Ebene (y,x)

N-Substituenten und BN-Verdrillung und der daraus resultierenden Destabilisierung in verschiedenen "Bisaminoboranen" mit der Spaltungsgeschwindigkeit durch $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ vergleicht (Ansicht in z-Richtung auf die π -Ebenen)



Vermutlich wirkt sich der Stabilisierungseffekt der Phenylreste in **32** und **31** so stark aus, daß die Energiebilanz zur Bildung von **31a** und **32a** nach (49a) bei weitem nicht mehr so günstig ausfällt wie zwischen **5** und **24**.

Auch intramolekulare Addukte wie **24a** oder **24b** könnten für eine Stabilisierung von **24** in Betracht kommen, jedoch gilt es dafür keinerlei NMR-spektroskopische Hinweise, auch wenn man sie für die nach Schema 19(b) im Gleichgewicht entstehenden **5** und $\text{RB}(\text{SR})_2$ als Zwischenstufen annehmen muß.

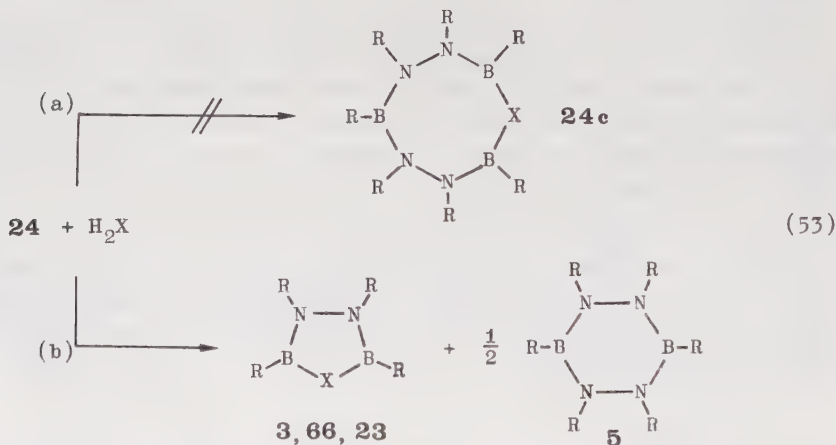


3.2.2.7 Präparative Verwendung von α,ω -Methylthioborylhydrazinen

3.2.2.7.1 Ringschlußreaktionen

Die Bedeutung von **22** und seines cyclischen Analogon **23** für die Darstellung von Ringsystemen nach (84), S.138 bzw. (84a), S. 140 wird in 3.3 ausführlich dargestellt. In den meisten Fällen gelingt es, Gemische von **24** /RB(SR)ⁿ [-ayyayya-]/[-a-] (vgl.(85a)) direkt zu cyclisieren, ohne daß **22** vorher isoliert werden muß; es sei denn, es träten Nebenreaktionen mit RB(SR)₂ ein. Mit einem Mol 1.2-Dimethylhydrazin reagieren sowohl **22** (wie **23**) und **24** nach Schema 19(e, g) glatt zu **5**.

Da **24** mit H₂X (X = S, O, NR) nach (53a) jedoch nicht zum 8-Ring **24c** sondern nach (53b) zum 5-Ring **23**, **66** bzw. **3** und einem halben Mol **5** abreagiert, hat **24** selbst keine weitere präparative Bedeutung.



3.2.2.7.2 Zur Darstellung homologer B-funktioneller Hydrazinoborane

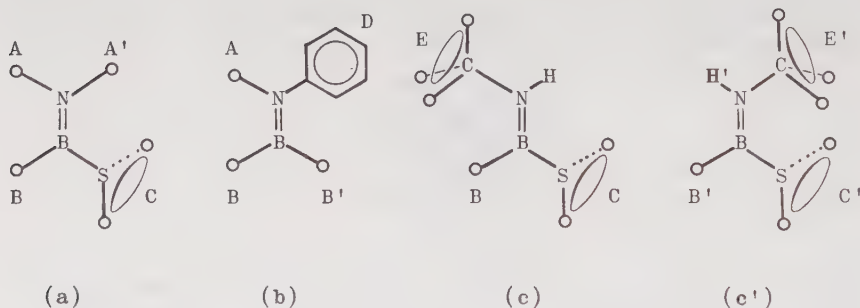
22 könnte als Ausgangsverbindung für die homologe Reihe der B-funktionellen 1.2-Bisborylhydrazine **22b** in Betracht kommen. Die Solvolyse von **22** mit HX nach (54) wurde jedoch nicht systematisch untersucht. Sie wäre z.B. mit X = NR₂ für einen Vergleich zu (50), S. 87 oder mit X = Hal für die Darstellung der Halogenderivate interessant.

Reaktionen von **22** mit Halogenwasserstoffen nach (54) führen zwar zur HSR-Entwicklung, jedoch nicht zu den entsprechenden Halogenderivaten **22b**, die bis heute auch nicht über eine Spaltung von **5** mit RBX₂ (X = Cl, Br) analog Schema 19(b), sowie über lithiierte Hydrazine oder über Silazanspaltung analog (54), S. 72

3.2.2.8 Konformation und NMR-Spektren von Thioborylhydrazinen

3.2.2.8.1 NMR-Aufspaltung auf Grund rotationsgehminderter BN-Bindungen

Monoaminoborane besitzen ein planares Atomgerüst. Sie können (a) am Bor, (b) am Stickstoff oder (c) (Abb.3) an beiden Zentren unsymmetrisch substituiert sein, d.h. zwei verschiedene Reste tragen. Die daraus resultierende Asymmetrie eines Zentrums führt bei gehinderter Rotation um die BN-Bindung und Planarität des Systems (Symmetrie C_h) zur



O = CH_3

Abb. 3 "cis/trans-Isomerie" bei Aminoborane

Aufhebung der gesamten Molekülsymmetrie (Verlust einer Spiegelebene oder Drehachse) und damit zur magnetischen Nichtäquivalenz gleicher Reste am Nachbarzentrum wie im Fall (a) oder (b). Diese geben sich daher im ^1H -NMR durch zwei getrennte (a) NCH_3 - (A,A') oder (b) BCH_3 -Signale (B,B') gleicher Intensität zu erkennen. Da eine innere Rotation um 180° im Fall (a) oder (b) auf Grund zweier identischer Reste an einem Zentrum eine zweizählige Symmetrieoperation (C_{2i}) darstellt, führt die Rotation um die BN -Bindung im Gegensatz zu (c)

zu einem identischen Molekül und somit zu keiner weiteren Aufspaltung, die wie $\overset{*}{B}$ und $\overset{*}{N}$ auf dem Symmetrieelement (C_{2i}) liegen, sind natürlich magnetisch äquivalent ($\delta^{11}B$, $\delta^{14}N$).

Die Größe der Aufspaltung - dies gilt auch für (c)- hängt von der "Anisotropie"-Stärke, d.h. der Differenz der magnetischen Nichtäquivalenz (grob gesagt von der unterschiedlichen Größe der die Anisotropie verursachenden Reste ab. Dies ist auch eine Frage der Entfernung der Protonen vom benachbarten Anisotropie-Zentrum: So spalten etwa α -Protonen z.B. $\overset{*}{N}$ -H weniger stark auf als β -Protonen z.B. $\overset{*}{N}$ -C-H, $\overset{*}{B}$ -C-H, $\overset{*}{B}$ -S-H, während γ -Protonen z.B. $\overset{*}{N}$ -C-C-H, $\overset{*}{N}$ -N-C-H, $\overset{*}{N}$ -Si-C-H, $\overset{*}{B}$ -C-C-H, $\overset{*}{B}$ -S-C-H, also Protonen großer Reste wie t-But, $(CH_3)_3Si$, $(CH_3)_2N$ oder CH_2S , die zwar in Kombination mit kleineren Resten Anlaß für starke Aufspaltungen am Nachbarzentrum geben, selbst aber nur selten oder sehr gering aufgespalten werden. Dies läßt sich sehr wahrscheinlich mit der freien Eigenrotation der Reste am Zentrum $\overset{*}{B}$ oder $\overset{*}{N}$ in Zusammenhang bringen, durch die die Protonen steigend mit Radius und Anzahl im Mittel vom Asymmetrie-Zentrum weiter entfernt sind.

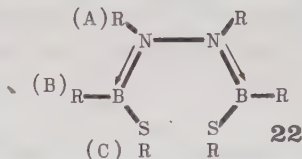
Findet man in Molekülen vom Typ (c) eine Aufspaltung ihrer vier verschiedenen ^1H -NMR-Signale, B,C,D und E, so handelt es sich in Wirklichkeit um auf die BN-Rotationshinderung zurückgehende cis/trans-Isomerie. Vollführt man eine Rotation um die BN-Bindung, so verliert das Molekül (c) seine Identität und geht in das trans-Isomere (c') mit den Signalen B',C',C' und E' über. Beide Isomeren sind physikalisch und chemisch nicht identisch. So besitzen sie auch eine ihrer unterschiedlichen Stabilität entsprechende Bildungswahrscheinlichkeit, die sich z.B. in einer ungleichen Intensität ihrer Signale B,C,D und E gegenüber B',C',D' und E' äußern kann. Mit dem Verlust der C_{2i} -Achse sind auch die Zentren $\overset{*}{B}$ und $\overset{*}{N}$ in den beiden Isomeren (c) und (c') magnetisch nicht mehr äquivalent (die Summe der magnetisch relevanten Vektoren ist für (c) und (c') nicht mehr gleich) und so muß es theoretisch auch zu einer Aufspaltung der ^{11}B und ^{14}N -Signale kommen; wegen deren großen Halbwertsbreiten äußert sich die zu erwartende Aufspaltung aber meist nur in einer Signal-Verbreiterung oder in einer asymmetrischen Signal-Form* (vgl. 22 unten).

Führt im Fall (a) oder (b) eine Temperaturerhöhung zu einem symmetrischen Zusammenrücken der aufgespaltenen Signale (A,A' bzw. B,B') bis sie auf Grund einer freien BN-Rotation oberhalb der Koaleszenz-Temperatur zusammenfallen, so kann eine Temperaturerhöhung im Fall (c) zunächst auch nur zu einer Intensitätsverschiebung zu gunsten eines Isomeren führen, bevor ein Koaleszenz-Signal auftritt.

* T. TÄGER konnte für das (c)-Analoge $CH_3B(SH)NH-t-C_4H_9$ ein zweites ^{11}B -Signal als Schulter nachweisen⁸⁾.

5.2.2.8.2 NMR-Spektren und Konformationsprobleme von Bis(methylthio-methylboryl)hydrazin

Betrachten wir nun das Molekül **22**, das man aus zwei voneinander unabhängigen Molekülteilen $R(RS)B-NRR'$ vom Typ(c) aufgebaut ansehen kann, die analog (c) und (c') - vgl. Abb. 3, S.92 - jeweils in der syn- und anti-Form vorliegen können. Dadurch ergeben sich $2^2 = 4$ Kombinationsmöglichkeiten: syn/syn, syn/anti, anti/syn und anti/anti, wovon "syn/anti" und "anti/syn" aus Symmetriegründen identisch sind. Folglich treten nur drei Isomere auf, von denen der syn/anti-Form statistisch die doppelte Wahrscheinlichkeit zukommt (vgl. Abb.4). Da die drei CH_3N -, CH_3B - und CH_3S -Gruppierungen (A,B und C) in den beiden Molekülhälften der syn/anti-Form nicht identisch sind und in A_3/A_4 , B_3/B_4 und C_3/C_4 (s. Abb.4) mit jeweils halber aber gleicher Auftretenswahrscheinlichkeit aufspalten, sind die zu je vier auftretenden nicht äquivalenten Stellungen $A_1/A_2/A_3/A_4$, $B_1/B_2/B_3/B_4$ und $C_1/C_2/C_3/C_4$ in allen drei Isomeren statistisch gesehen gleich. Das von **22** in C_6H_6 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (c) in Abb. 4 (vgl. auch Abb.2 und die numerische Auswertung in Vers.32) zeigt tatsächlich sowohl für die NCH_3 -, BCH_3 - und die SCH_3 -Protonen eine Aufspaltung in je vier nahezu gleich intensive Signale, wobei von den ν -Protonen der SCH_3 -Gruppe (vgl. den obigen Hinweis auf die Aufspaltung) zwei Signale praktisch übereinanderfallen ($\Delta\delta = 0.5$ bis 1 Hz bei 10 facher Dehnung). Von den ohnehin breiten CH_3B -Protonensignalen wird nur ein Konformeres bei niedrigerem Feld separat aufgelöst; die restlichen drei geben sich immerhin durch drei relativ scharfe Signal-Spitzen zu erkennen. Daraus folgt ein nahezu statistisches Auftreten aller drei postulierten Isomeren, von denen keine energetisch sonderlich bevorzugt scheint. Eine genaue Zuordnung zu einer bestimmten Konformation ist derzeit nicht möglich. Der Vollständigkeit halber sind in Abb.4 zusätzlich die drei möglichen cis-, trans- und "gauche"-Isomeren bezüglich der NN-Achse von **22** skizziert. Diese haben jedoch auf die Aufspaltung der CH_3N , CH_3S - und CH_3B Signale, die wir aus den drei "BN"-Isomeren hergeleitet haben keinen Einfluß, zumal Hydrazinoborane - von sterischen Effekten abgesehen - um die NN-Bindung "frei" drehbar sind. Außerdem zeigen EHT-Rechnungen in Abhängigkeit des NN-Drehwinkels für andere Hydrazinoborane wie **21** bei den zwei möglichen orthogonalen Einstellungen ($\pm 90^\circ$) der beiden NN-verknüpften Aminoboran-



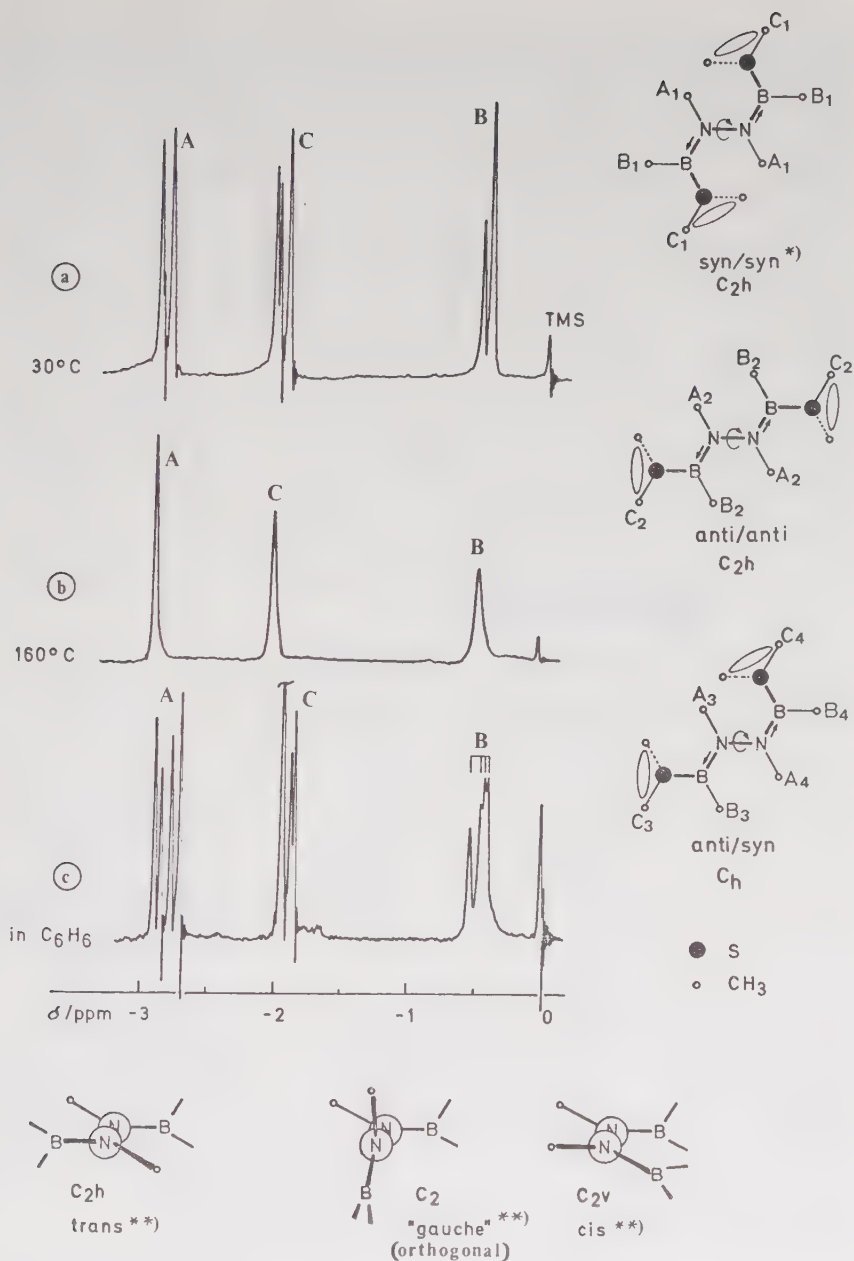


Abb. 4 Zur Deutung des ¹H-NMR-Spektrums von (CH₃B(SCH₃)CH₃N)₂ 22
*) bezogen auf die BN-Achse **) bezogen auf die NN-Achse

reste im Vergleich zu den cis/trans-"Isomeren" ($0^\circ/180^\circ$) ein Energieminimum, das sich auch aus PE-spektroskopischen Untersuchungen ergibt. Dies legt auch für **22** im Mittel die energetisch günstigere "gauche"-Form nahe. Die Koaleszenz-Temperatur für **22** (vgl. (b) Abb.4) liegt mit $150-160^\circ\text{C}$ relativ hoch. Sie ist ein Zeichen für eine auch sterisch stark behinderte BN-Rotation. Da die (p-p) π -BS- im Vergleich zur (p-p) π -BN-Rückbindung relativ schwach ist, kann die SR-Gruppe in Aminoboranen als frei drehbar gelten (vgl. Rotationskegel in Abb. 4), so daß sie keinen Anlaß für weitere Aufspaltungen der ^1H -NMR-Signale bieten kann.

Die oben (S.93) für ein Molekül vom Typ(c) (Abb.3) gemachten Aussagen bezüglich der ^{11}B - und ^{14}N -Resonanz wirken sich in **22** mit seinen drei "Isomeren" nur in einer starken Verbreiterung der Signale aus, die im Fall der ^{14}N -Resonanz die Auflösung eines Signals überhaupt verhindert.

3.2.2.8.3 Qualitative Deutung des "komplexen" NMR-Spektrums von Bis(hydrazinotriboran)

$$\begin{array}{ccccccc} & (2) & & (1) & & (2') & \\ & \text{RS}-\text{BR} & \xrightarrow{\gamma} & \text{NR}-\text{NR} & \xrightarrow{\gamma'} & \text{NR}-\text{BR} & -\text{SR} \\ & \beta & & \alpha & & \beta' & \end{array}$$

Die Kette (vgl. Struktur in (51), S.88) besitzt mit drei B-Zentren (2), (1) und (2'), von denen (2) und (2') äquivalent sind, 2 x 2 voneinander unabhängige BN-Bindungen ($\alpha, \alpha', \beta, \beta'$), aus denen $2^2 \times 2^2 = 16$ - aus Symmetriegründen jedoch nur $2 \times 3 + 1 \times 4 = 10$ BN-Isomere mit 16 nicht äquivalenten Protonen folgen. Da durch die NN-Bindungen (γ, γ') keine Symmetrieelemente festgelegt sind, ergeben sich bei sterisch bedingten Rotationsschwellen zusätzlich pro NN-Bindung zwei stabile, nicht mehr identische orthogonale Einstellmöglichkeiten der BNC-Ebenen bezüglich der NN-Achse, d.h. bei zwei NN-Bindungen vier. Aus Symmetriegründen reduzieren sie sich jedoch wieder auf zwei, da beide Operationen in der gleichen Ebene erfolgen. Somit sind insgesamt $2 \times 10 = 20$ Isomere von **24** (Enantiomere nicht gerechnet) denkbar. Verglichen mit den nur drei Isomeren von **22** werden jedoch wegen der größeren Stabilitätsunterschiede nicht alle Formen dieselbe Bildungswahrscheinlichkeit besitzen; abgesehen davon, daß nicht jede Form ein unterscheidbares NMR-Signal ergeben muß.

Entsprechend diesen Vorstellungen erhalten wir für **24** die wesentlich komplexer aufgespaltenen ^1H -NMR-Spektren in Abb.1 (c), Abb.2 (a) und (b) sowie in Tab.2, für die eine einfache Zuordnung, wie sie

für **22** noch möglich ist, nicht mehr in Betracht kommt. Ebenso wie bei **22** läßt sich eine maximale Auflösung erreichen, wenn die Spektren in C_6H_6 aufgenommen werden (Abb.2). Allerdings fallen in Gegenwart von $CH_3B(SCH_3)_2$ einige NCH_3 -Signale (c_4) zusammen, Abb.2 (b); minimal hingegen wird die Aufspaltung in CH_2Cl_2 oder ohne Lösungsmittel, Abb.1 (C).

Auffallend ist die geringere Aufspaltung von c_1 , die sich auf die niedrigere Rotationsschwelle in den Bisaminoboranen und auf die Tatsache, daß c_1 in mehreren Konformationsisomeren auf einem Symmetrieelement liegt, zurückführen läßt. Mit einer stärkeren Aufspaltung in bis zu 5 Signalen, von denen das bei -0.4 ppm verhältnismäßig intensiv ist, geben sich die terminalen CH_3B -Gruppen (c_2) zu erkennen. Für die NCH_3 -Protonen (c_4) lassen sich sogar bis zu 7 Einzelsignale feststellen, während für die, bezüglich B ν -ständigen, SCH_3 -Protonen (c_3) praktisch nur zwei gleich intensive Signale aufgelöst sind.

	δ^1H [ppm]	δ^1H [ppm]	δ^1H [ppm]	Integral	vgl. Abb.
LM	CH_2Cl_2	C_6H_6	$C_6H_6/CH_3B(SCH_3)_2$		
Substituent	Abb.1 (C)	Abb.2 (a)	Abb.2 (b)		
CH_3BN_2	<u>0.09</u>	<u>0.22</u> <u>0.29</u> 0.34	<u>0.19</u> <u>0.24</u> 0.27	(1)	c_1
$CH_3B(S)N$	<u>0.46</u> 0.50 <u>0.55</u>	<u>0.39</u> 0.53 0.58 <u>0.60</u> 0.71	<u>0.41</u> 0.52 0.57 <u>0.65</u> 0.78	(2)	c_2
CH_3S	<u>1.95</u> <u>2.04</u>	<u>1.85</u> "D"(0.7) <u>1.94</u>	<u>1.87</u> "D"(0.6) <u>1.95</u>	(2)	c_3
CH_3N	2.78 <u>2.81</u> 2.87 2.89	2.66 <u>2.70</u> "D"(0.8) <u>2.77</u> 2.83 2.86 <u>2.92</u>	<u>2.74</u> <u>2.78</u> <u>2.84</u> <u>2.88</u>	(4)	c_4

Tab. 3

^1H -NMR-Spektren von $CH_3B(NCH_3NCH_3-B(SCH_3)CH_3)_2$ **24**
(intensive Signale unterstrichen)

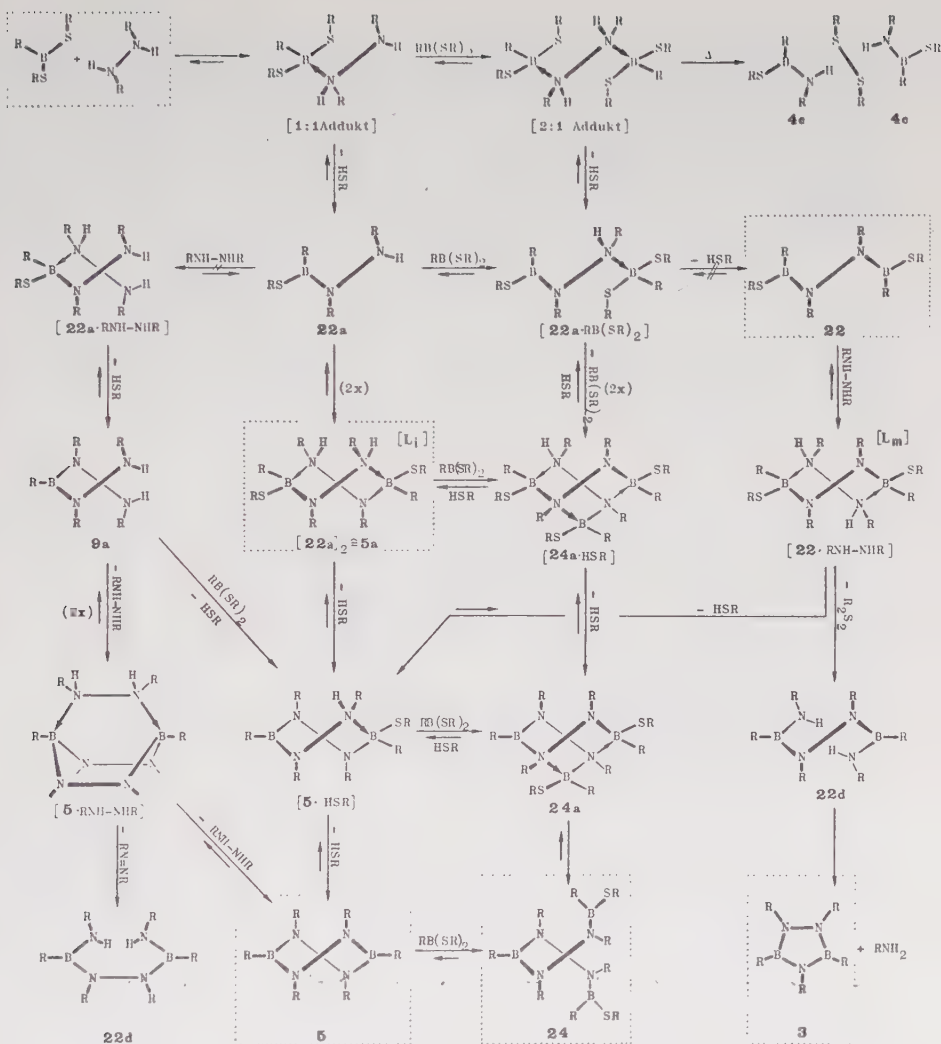
3.2.2.9 Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus von Hexamethyl-tetrazadiborin unter Einbeziehung von Redox-Reaktionen

Aus den Erläuterungen zu Schema 19 ergeben sich wichtige Hinweise für den wahrscheinlichen Bildungsmechanismus von Tetrazadiborinen $(\text{ayy})_2$. Eine weitere Klärung dieses Sachverhaltes soll mit Hilfe von Schema 20 versucht werden; danach muß eine Reaktion zwischen $[-a-]$ und $[-yy-]$ als Kondensationsreaktion á priori über ein 1:1-Addukt (Primäraddukt) laufen, auch wenn im Fall von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ ein derartiges Addukt noch nicht gefaßt wurde*. Die Bildung von **5** und **24** nicht jedoch von **22** läßt sich, ausgehend vom 1:1-Addukt nur verstehen, wenn man eine schnelle Eliminierung von HSR zu **22a** und dessen schnelle Dimerisierung zu **5a** (Sekundäraddukt) annimmt, bevor es zur Addition eines weiteren $\text{RB}(\text{SR})_2$ -Moleküls zum 2:1-Addukt bzw. nach erfolgter Eliminierung zum **22a**· $\text{RB}(\text{SR})_2$ -Addukt kommen kann, so daß der Bildung eines 1.2-Diborylhydrazins **22** auch bei überschüssigem $\text{RB}(\text{SR})_2$ keine Chance bleibt. Eine mögliche Erklärung bietet auch eine rasche Dissoziation des schwachen **22a**· $\text{RB}(\text{SR})_2$ -Komplexes unter Dimerisierung zu **5a** oder die direkte Dimerisierung von **24a**·HSR, der direkte Vorläufer von **24**.

Als Stütze der ersten These kann der von H.NÖTH⁹⁾ nachgewiesene Stabilitätsunterschied zwischen 2:1- und 1:1-Boran-Hydrazin-Addukt dienen, wonach im Fall von Alkylsubstitution sowohl am Bor wie am Stickstoff überhaupt nur noch stabile 1:1-Addukte faßbar sind. Für die Retardation der Zweitaddition dürften sterische wie induktive Effekte verantwortlich sein. Im Vergleich zu den Alkylboranen sind die weniger Lewis-aciden Methylthioborane jedoch gegenüber einem Basenangriff sterisch weniger stark gehindert**, so daß die Bildung von 1:1-Addukten begünstigt sein sollte. Dies ist jedoch kein Argument, das die Bildung von **22** im Überschuß von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ über das intermediäre **22a** ausschließen sollte, zumal das permethylierte **21** gemäß (30) glatt gebildet wird.

*) Jedoch sind schon andere 1:1 Hydrazin-Boran-Addukte bekannt⁹⁾; so wird man dies auch für Dimethylthioboran-Hydrazin-Addukte annehmen können, zumal entsprechende Amin-Addukte isolierbar sind¹⁴⁸⁾.

**) Verantwortlich dafür ist die leichte Polarisierbarkeit und Länge der BS-Bindung (vgl. unterschiedliches Verhalten von $\text{R}_2\text{BNH-NR}_2$ und dem wenn auch langsam dimerisierenden $\text{RB}(\text{SR})\text{NH-NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$)).



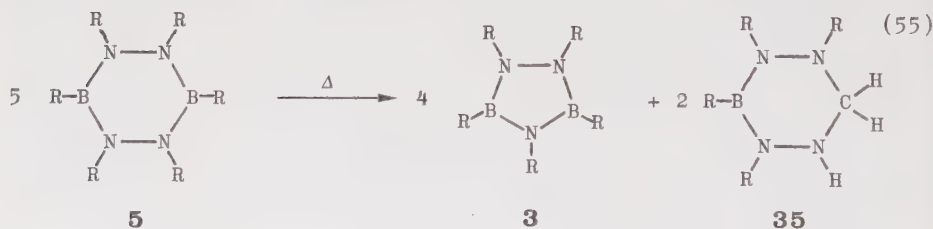
Schema 20

Zum Reaktionsverlauf der Bildung von Tetrazadiborin 5

Es lassen sich mehrere Gründe angeben, die die rasche Bildung von **22a** aus dem 1:1-Addukt, seine abgeschwächte Nucleophilie gegenüber $\text{RB}(\text{SR})_2$ und letztlich seine schnellen Reaktionen mit Basen oder Dipolen deuten könnten, wie sie bei der Dimerisation zum "stabilen" **5a** gegeben ist. Dessen Umlagerung in ein "stabileres" **5** 2HSR-Addukt bestimmt hier die Reaktionsrichtung im Gegensatz zu (**30**), bei der diese Möglichkeit fehlt, so daß nur die Zweitborylierung zu **21** unter HSR-Eliminierung eingeschlagen werden kann. Des weiteren könnten auch intramolekulare 1,3-Addukte¹⁵⁴⁾ (vgl. (a), S. 68) oder aber S..H..N-Brücken

zu einer einseitigen Reaktionsbeschleunigung in Form starker Nachbargruppeneffekte wirksam sein. Inwieweit auch eine Prototropie möglicherweise gekoppelt mit einer "Bora"-tropie, (d.h. schneller Austausch der "weichen" Methylthioboryl-Gruppen, unter Umständen durch Wanderung der beweglichen SR-Reste katalysiert) zu einer Stabilisierung von $\text{22a} \cdot \text{RB}(\text{SR})_2$ im Hinblick auf eine konkurrierende HSR-Abspaltung führen kann, wird zur Diskussion gestellt.

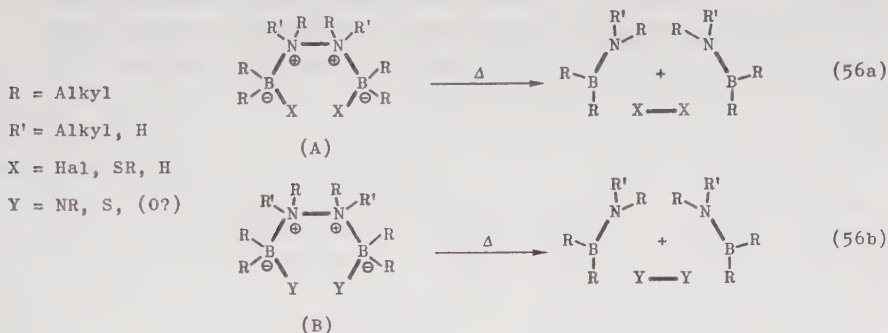
Bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ (1:1) entstand jedoch nicht quantitativ das B_2N_4 -System **5** sondern daneben bis zu 50% das Pentamethyltriazadiborolidin (**3**) sowie im halben Anteil davon das erst später identifizierte Tetrazaborin (**35**) (vgl. Vers.22A). Jedoch ließ sich diese Nebenreaktion bei langsamerer Reaktionsführung unterhalb 0°C vernachlässigbar gering halten* (Vers.22B). Bald zeigte sich (vgl.Kap.3.2.4), daß selbst reines **5** beim Erhitzen über 80° nach (**55**) zerfällt.



Der sehr hohe Anteil von **3** bei der Darstellung von **5** nach (36) blieb lange unverständlich, denn weder $\text{RB}(\text{SR})_2$ noch HSR wirkte auf die Reaktion (55) beschleunigend. Einzig überschüssiges RNH-NHR (vgl.Vers.22B mit Fußnote auf S.265) scheint in dieser Hinsicht wirksam und über ein $\text{5} \cdot \text{RNH-NHR}$ -Addukt (Schema 20) erklärbar.

*) Durch Zusatz von Acetonitril wird die Umlagerung der auftretenden Addukte schon bei tieferen Temperaturen beschleunigt, so daß die Ausbeute an **5** auch bei schnellerem Arbeiten praktisch Null bleibt¹⁶⁶⁾.

Addukte des Typs (A) oder (B) (vgl. 56a) mit Hydrazinium-Struktur bieten die Möglichkeit einer oxidativen, homolytischen Eliminierung nach (56a und 56b) ($X_2, Y=Y$). Sie sind mit großer Wahrscheinlichkeit auch der Grund für die von H. NÖTH⁹⁾ und anderen^{109, 110)} schon früher beobachteten NN-Bindungsspaltungen von BN-assoziierten Bis(boryl)-hydrazinen oder Bis(boran)-Hydrazin-Addukten (vgl. S. 70). In diesem Zusammenhang sei auch auf die thermische Instabilität der Bis-Hydrogenhalogenide der Organylhydrazine sowie auf die Benzidin-Umlagerung hingewiesen. Auch die thermisch hohe Labilität von N_2H_4 , verglichen mit Organyl-substituierten Hydrazinen, könnte mit dem Auftreten analoger, günstiger Übergangszustände interpretiert werden, die aus der wesentlich besseren NH...N-Assoziation (Autoprotolyse) resultieren.



Neben der experimentell nachgewiesenen homolytischen Spaltung unter spiegelbildlich gegenläufiger Ladungsverschiebung, d.h. spin-Entkopplung der Komplexe (A) oder (B) nach (56) müssen in polaren Medien auch heterolytische Spaltungen unter gleichsinnig cyclischer Ladungsverschiebung diskutiert werden. Nun ergeben sich bei der Darstellung von **5** selbst beim Arbeiten unter 0°C ungünstige Fälle, bei denen die Bildung von **3** die 10%-Grenze überschreitet. Dies deutet auf unkontrollierte katalytische Einflüsse polarer Spezies hin. Dabei käme nicht nur allein der Zerfall eines **5**·RNHNHR-Addukts vom Typ (B) nach (56b) in Frage, nach Schema 20 sind mindestens drei weitere Zwischenstufen vom Typ (A) zu finden, die einer (56a)-analogen Zersetzung und damit der Bildung von **3** Vorschub leisten könnten. Dazu zählen das "2:1-Addukt" sowie das **22a**·RNHNHR-Addukt, **5a'**, einem Tautomeren des "stabilen" **5a**; nach den oben gemachten Ausführungen sollten diese jedoch nur im untergeordneten Maße oder überhaupt nicht auftreten. Andererseits ließe sich fehlendes **22** auch mit einer gegenüber der HSR-Abspaltung bevorzugten Zersetzung dieser untergeordnet entstehenden Addukte im Sinne von (56a) verstehen. Weiterhin käme noch ein "**24a**·HSR"-Addukt oder ähnliche Zwischenstufen mit der Struktureinheit (A) zur Auslösung der NN-Spaltung in Betracht. Eine von den Addukten vom Typ (A) ausgehende NN-Spaltung sollte mit einer Dimethyldisulfan-Bildung (CH_3S-SCH_3) einhergehen, das jedoch NMR-spektroskopisch von CH_3SH nicht eindeutig zu unterscheiden ist, zumal es unerkannt mit diesem und dem Lösungsmittel als flüchtige Komponente abgezogen wurde. In den Massenspektren - besonders der niedrigsiedenden

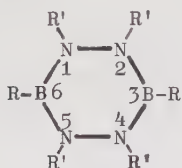
Diborylhydrazine (vgl. **20** und **21**) - ließ sich jedoch $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ mit $m/e = 94$ (2^{32}S) immer als merkliche Verunreinigung nachweisen. Auch die Verschiebung des nach (55) analog (56b) zu erwartenden Verhältnisses **3** zu **35** zu Gunsten von **3** könnte in diesem Sinne interpretiert werden. Zu diesem Punkt müssen weitere Untersuchungen, wie die genaue Feststellung der entstehenden Menge CH_3SSCH_3 und die gezielte Darstellung von **22**·RNHNHR Klarheit verschaffen.

3.2.3 Eigenschaften von Tetrazadiborinen

3.2.3.1 Physikalische Kenndaten und allgemeiner Überblick

Nachdem wir die Reaktionen, die zu cyclischen Hydrazinoboranen führen und einen Bildungsmechanismus am Beispiel des Hexamethylderivats (**5**) besprochen haben, diskutieren wir nun die Eigenschaften dieses Systems. Einige Kenndaten sind nachstehend aufgeführt.

Tab. 4 **



Hexa-organyl -1.2.4.5.3.6-tetrazadiborine

R	R'	Nr.	Vers.	Kp. °C/Torr	$\delta^{11}\text{B}^{a)}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]^{b)}$	
						R	R'
CH_3	CH_3	5 *	2	86°/20	-32.3	-0.11	-2.72
CH_3	C_2H_5	33	23	45°/1	-33.6	-0.13	-0.94T -2.98Q
C_2H_5	CH_3	34	24	30°/1	-33.0	-0.83M	-2.72
C_6H_5	CH_3	31 ³⁾	25	106°(Fp)	-32.4	-7.39M	-2.78
C_6H_5	C_6H_5	32 ³⁾	27	158°(Fp)	-30.0	-7.32M	-7.62M

a) LM : CH_2Cl_2 , bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als interner Standard

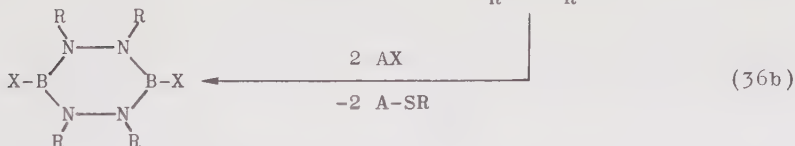
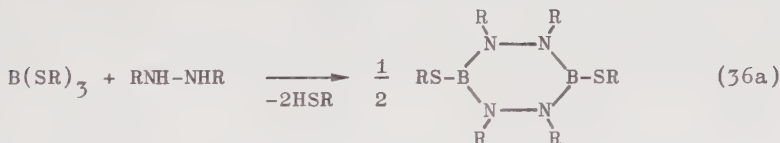
b) LM : CH_2Cl_2 , bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als interner Standard

*) Das in Zitat 3 und 4 sowie in mehreren Review-Artikeln früher beschriebene Produkt kann nach Kp. 52°/9 Torr, NMR-Daten und Dipolmoment nur ein Gemisch aus **3** und **35** sein (vgl. (55), S.100 und Kap. 3.2.4, S. 119)

**) "Tetrazadiborine" der Zusammensetzung $(\text{RBNR}'\text{NH})_2$ oder $(\text{RBNNH})_2$, die nicht polymer oder dimer sind und früher³⁾ diesem System zugeordnet waren, liegen als N-Amino-triazadiborolidine vor. Sie werden in Tab. 6c, S.146 in Kap. 3.3 beschrieben. Bezüglich B-funktioneller Derivate $(\text{XBNR}'\text{NR}')_2$, X = SR', OR', NR'₂, Hal und H; R' = CH₃; (vergleichende NMR-Daten in Tab. 6c, S.146 siehe Zitat 2 und 154)

Nach den ersten Untersuchungen von H.NÖTH^{9, 141)}, M.F.LAPPERT¹⁶¹⁾, K.NIEDENZU⁸⁷⁾, W.M.MIKHAILOV¹⁵⁸⁾, I.C.PAUL¹⁶⁰⁾ und F.A.JOHNSON¹⁶³⁾ schien vor allem mit den umfangreichen Untersuchungen von W.REGNET^{3, 3a, 4, 5a, 69)} die Chemie der Tetrazadiborine grundsätzlich bekannt (vgl. auch 3.2.1.5). Neue Aspekte waren zu erwarten von

- 1) einer detaillierten spektroskopischen Untersuchung (NMR: 3.4.4, S.210 MS: 3.4.5, S.225 und PE: 3.4.2, S.185), um genauere Informationen über Struktur und Bindungsverhältnisse zu erhalten,
- 2) von der Anwendung der MIKHAILOV-schen Darstellungsmethode mittels der Hydrazinolyse von Methylthioborane (vgl. S. 71), im Hinblick auf ein verbessertes und allgemein anwendbares Darstellungsverfahren,
- 3) von der Isolierung von Zwischenstufen (wie **22** oder **24** vgl. 3.2.2),
- 4) von weiteren B- und N-funktionellen Derivaten. Erstere erhielt W.WINTERSTEIN²⁾ nach (36a) und (36b).



(R = CH₃; A-X = H-NR₂, H-OR, H-Hal)

Wie die auf den S.71-76 diskutierten Ergebnisse belegen, war eine Relativierung der bisherigen Annahmen erforderlich. Hinzu kam eine Überschätzung der thermischen Stabilität* von Tetrazadiborinen zum

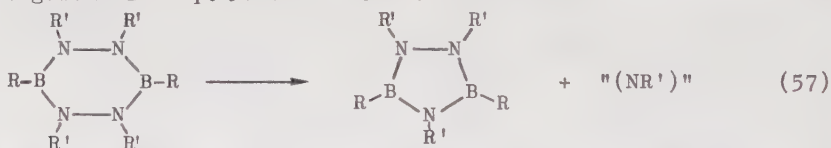
*) Es zeigt sich, daß die Übertragung der für die Einstufung nicht cyclischer Aminoborane geltenden qualitativen Kriterien für optimale (p,p)- π -BN-Überlappung: 1.) unverzerrte sp²-Bindungswinkel (120°) in einem Sechsering sowie 2.) das N:B-Verhältnis von 2:1 (vgl. Bisaminoborane RB(NR₂)₂) mit isolierten, konjugierten $\text{N}=\text{B}=\text{N}$ -Einheiten unter Vermeidung "destabilisierter" $\text{B}=\text{N}=\text{B}$ -Verknüpfungen (vgl. 1.1-Diborylhydrazine nach (31), S.69) für eine Charakterisierung von B₂N₄-Ringsystemen nicht mehr ausreichen, zumal bei Vernachlässigung von (n,n)-NN-Wechselwirkung und Pizer-Spannung.

einen und die hervorstechende Bildungstendenz des Triazadiborolidin-6- π -Fünfringsystems (Kap.3.3) zum anderen. Diese Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Cyclische Hydrazinoborane wie **6** und **7**, (vgl.Tab.6c, S.168), die sich von mono-substituierten Hydrazinen ableiten und nicht dimer oder polymer sind, liegen als N-Amino-triazadiborolidine vor (vgl.(11), S.33 und (37), S. 73 und Kap.3.3.2.3).

2) Auch für monomere, cyclische N_2H_4 -Bor-Derivate muß man eine B_2N_3 -Struktur annehmen, wobei man jedoch auch **27** - und **27a** -analogue Strukturen diskutieren muß (vgl.S.74). Allerdings liegen diese meist oligomer vor.

3) Außer dimeren "Käfig"-Strukturen (vgl. Sch.18u.23)^{160,163}) für Tetrazadiborine zählt die thermisch wie katalytisch auslösbare Ringverengung nach (57) zu den wichtigsten Entdeckungen über das Verhalten der Tetrazadiborine. Sie belegt die relative Instabilität dieses Systems besonders deutlich (vgl.S.100 und Kap.3.2.2.9). Diese, praktisch für alle bisher bekannten N-Alkyl-Derivate gefundene Reaktion wird eingehend in Kap. 3.2.4 und 3.2.5 untersucht.

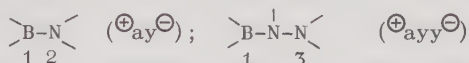


4) Die Zersetzungstendenz monomerer B-Alkyl-substituierter Tetrazadiborine nach (57) ist so groß (vgl.S.100), daß (vgl.Fußnote*, S.102) ihre Isolierung erst jetzt unter den milden Reaktionsbedingungen der Hydrazinolyse von BS-Verbindungen nach (33) bei unter 0°C gelang (vgl.Tab.4: **5**, **33**, **34**). Ältere Angaben³⁾ sind daher z.T. zu revidieren. Unter Berücksichtigung der Einschränkungen (vgl.Fußnote**, S.102) unter 1) bleiben neben den isolierten dimeren oder polymeren "Tetrazadiborinen" nur mehr die beiden kristallinen B-Phenyl-Derivate* **31** und **32** (Tab. 4 und Zit.3), die mit Sicherheit zunächst in Lösung und in der Gasphase als monomer beständige Tetrazadiborine anzusehen sind.

*) Neben dem oft zu begegnenden Stabilisierungseffekt einer Phenylgruppe können in der festen Phase auch dimere Assoziate vorliegen.

3.2.3.2 "biphilie" Eigenschaften

Tetrazadiborine sind wie alle BN-Verbindungen durch ihre Säure/Base-Eigenschaften gekennzeichnet, die sich bei den Hydrazinoboranen in einem 1,2- wie einem 1,3-dipolaren Charakter



äußern können. Dies ist in den relativ stark verdrehten B_2N_4 -Ringsystemen (vgl. Struktur in Abb.13, S.186) besonders ausgeprägt, wobei der "Stickstoffüberschuß" ($\text{B}:\text{N} = 1:2$) zu einer Betonung des Lewis-basischen Charakters führt. Diese Eigenschaften bestimmen neben der Symmetrie mehr oder weniger das gesamte chemische Verhalten dieser Substanzklasse. B-Phenyl- und B-Alkyl-Derivate unterscheiden sich nicht nur in ihren physikalischen Merkmalen, sondern zeigen auch ein deutlich differenziertes chemisches Verhalten (s.w.u.).

3.2.3.3 Additionen von Basen

Hexamethyltetrazadiborin reagiert in Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Aufnahme von maximal zwei Molekülen HSCH_3 zu einem festen farblosen Addukt, das in CH_2Cl_2 und Äther mäßig löslich ist und im Vakuum ab 30°C in Umkehr seiner Bildung reversibel zerfällt (58). (vgl. Vers. 22b, Fußnote S.264). Das Addukt kann als Bis-mercaptanaddukt oder möglicherweise als tautomeres Methylthio-hydrazin-Addukt **5a** (vgl. Schema 20) vorliegen. Nach NMR-Daten ist ersteres wahrscheinlich



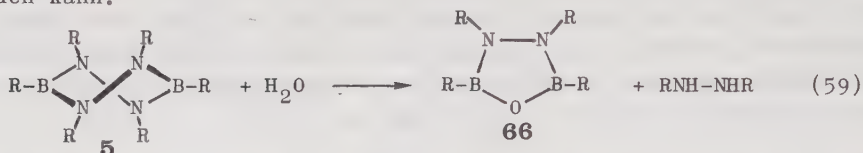
In Gegenwart von Äther wird die Adduktbildung schon unterhalb 0°C unter Verdrängung des Mercaptans unterdrückt*, dennoch läßt sich kein stabiles Äther-Addukt fassen.

*) vgl. Fußnote S. 100

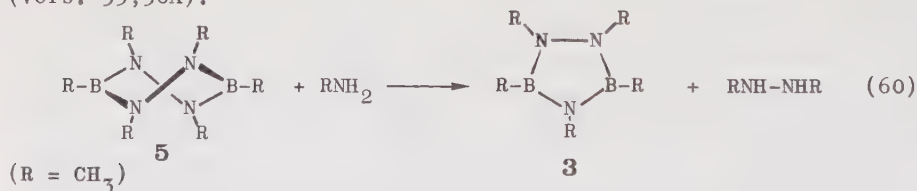
Weiterhin gibt es Hinweise, daß auch 1,2-Dimethylhydrazin mit **5** reversibel Addukte bildet, die sich jedoch nicht unter BN- zu **9a** sondern unter NN-Spaltung zu **3** nach (56b) zersetzen (vgl.S.101). Auch die Basen Azomethan oder Pyridin liefern mit **5** bisher keine isolierbaren Addukte.

3.2.3.4 Addition von Brönsted -Basen (Säuren) unter BN-Spaltung und Substitution der Hydrazinbrücke (Kondensation)

Alkylsubstituierte Tetrazadiborine sind sehr hydrolyseempfindlich und zwar wesentlich stärker als andere RBN_2 -Systeme. Sie gehen bei der Hydrolyse, die sich nur bei rigorosem Feuchtigkeitsausschluß verhindern läßt, zunächst nach (59) in die 1.3.4-Oxadiazadiborolidine **66** über, deren Bildung über eine Additions-Eliminierungsreaktion verstanden werden kann.



In Analogie zu (59) reagieren auch prim.Amine gemäß (60) bei RT rasch und bis 100°C irreversibel zu den stabilen 1.2.4-Triazadiborolidinen (Vers. 35,36A).



CH_3NH_2 und das B-Phenylderivat **31** reagieren jedoch gemäß Vers.10 nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichts zu **47** (vgl.S.142).

3.2.3.5 Addition von Säuren

W.REGNET⁴⁾ beschreibt zwar einige stabile 2:1-Addukte von B-Phenyl-tetrazadiborinen mit BX_3 , FeCl_3 und HCl , deren Struktur jedoch nur in einem Fall gesichert ist. Die B-Alkylderivate liefern hingegen mit CH_3BBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, BBr_3 , BCl_3 sowie HBr , HCl und H_2SO_4 keine isolierbaren Addukte. Offenbar erfolgt hier die Spaltung der BN-Bindungen oder die Oxidation - die Lösungen werden zunächst tief blau (vgl.S.91) - sehr viel rascher als bei **31**. Definierte Reaktionsprodukte ließen sich nicht fassen. Hingegen wird, wie auf S.81f beschrieben, **5** durch

"weiche" Säuren wie $RB(SR)_2$ ($R = CH_3$) zu **24** und ab $150^\circ C$ zu **22** gemäß Sch. 19(b) und (d) gespalten. Auch in diesem Punkt zeigen die Ph-Bor-Derivate **31** und **32** abweichendes Verhalten zu den Methyl-Bor-Derivaten **5** und **33**.

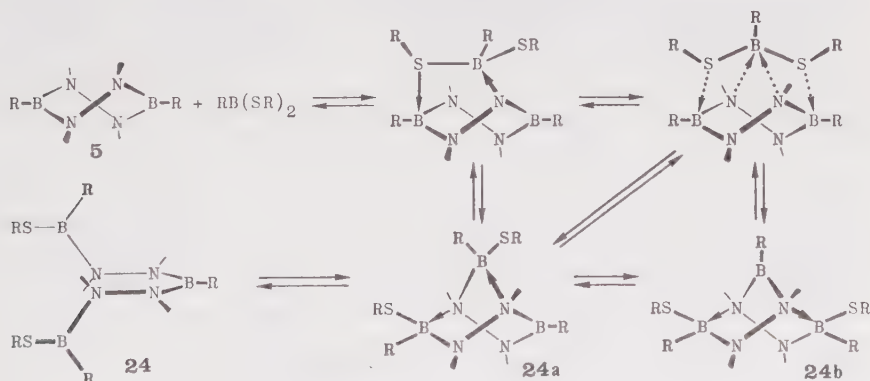
3.2.3.6 Addition dipolarer Verbindungen (Dipole): CT-Komplexe?

Das Tetrazadiborin-System mit seinen ausgeprägten Donor-/Acceptor-Eigenschaften sollte als 8π -System mit überwiegend acceptorfähigen "Dipolen" gegebener Symmetrie stabile CT-Komplexe ausbilden können. Die Bildung mehr oder weniger intensiv gefärbter Lösungen* legen dies nahe. So wird **5** bei Zugabe von Tetracyanoäthylen hellblau (1/2 h), von "sauren" Bromiden tiefblau (mehrere Wochen), von Methylthioboranen, Borthiinen, Trithiadiborolan, CS_2 etc. intensiv gelb bis orange (teilweise fluoreszierend). Eine genaue Untersuchung der in diesen Lösungen vermuteten CT-Komplexe steht noch aus. Im folgenden Abschnitt werden einige solcher Assoziate als Vorstufen echter Säure-Base Addukte formuliert.

3.2.3.7 Insertionsreaktionen an der BN-Bindung

3.2.3.7.1 Additions-/Eliminierungsreaktionen als Sonderfall einer Insertionsreaktion

Für die Reaktion von **5** mit $CH_3B(SCH_3)_2$ ergibt sich in Erweiterung der Beschreibung von S.84 nun das Reaktionsschema 21:



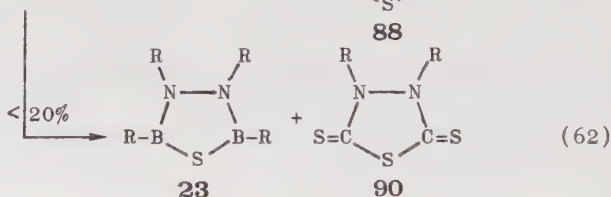
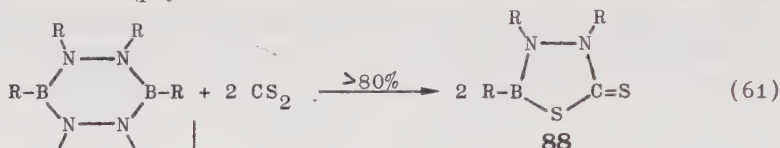
Schema 21

Reaktion (44) als Dipol/Dipol-Primärreaktion (ax / byy)

*) Diese bleiben jedoch nur eine gewisse Zeit stabil bevor es zu einer echten Adduktbildung, Spaltung oder Oxidation kommt.

3.2.3.7.2 Dipoleinschiebung von Kohlensäurederivaten an Tetrazadiborinen unter Ringkontraktion

Schwefelkohlenstoff liefert mit Hexamethyltetrazadiborin (**5**) im Verhältnis 2:1 versetzt bei Raumtemperatur eine intensiv gelborange, leicht fluoreszierende Lösung (Vers.84), aus der innerhalb einer halben Stunde bei kaum merklicher Wärmetönung nach (61) zu über 80% 2.3.4-Trimethyl-1.3.4.2-thiadiazaborolidin-thion-(5) (**88**) und nach (62) bis zu 10% 3.4-Dimethyl-1.3.4-thiadiazolidin-dithion-(2.5) (**90**) sowie nach Abkondensieren von überschüssigem CS₂, **5** und 2.3.4.5-Tetramethyl-1.3.4.2.5-thiadiazadiborolidin (**23**) kristallin anfallen (physikalische Daten siehe Tab. 12 und 13, S.177).



Analog (61) reagiert **5** auch mit einer Reihe weiterer 1.2-Dipole, z.B. CO₂, COS, CS₂, RNCS, RNCO, RCN etc., allgemein a=x, formal als BR-NR-NR-1.3-Dipol (61a) zu neuen Fünfringsystemen ab¹⁶⁶⁾ (NMR-Daten, s.Tab. 20, S.217).



1.3-Dipole wie Oxime und Hydrazone sollten entsprechend 6-Ringsysteme ergeben; eine solche Reaktion ist auch aus der Existenz der Pyrolyseprodukte **35** und **36** nach (69) in Kap. 3.2.4 abzuleiten.

3.2.3.7.3 Vorstellung zum Insertionsmechanismus

In Schema 22 sei der mögliche Verlauf der Reaktionen von 1.2-Dipolen (analoges gilt auch für dipolar aufgebaute Cyclen (RBX)_n oder eingeschränkt auch für 1.3-Dipole) mit Tetrazadiborinen am Beispiel (61)/(62) diskutiert. CS₂ kann

das Ringsystem **5** über eine 2+2'-(II*) oder eine 2+3'-Addition (II) angreifen. Inwieweit dabei die skizzierten 1:1- oder 2:1-CT-Assoziante (I und III) intermediär auftreten und für die intensive Farbe der Reaktionslösung verantwortlich sind, kann nur vermutet werden. In jedem Fall sind die auf die Symmetrie von CS₂ (X=C=X) zugeschnittenen Komplexe (I) und (III) keine Voraussetzung für den weiteren Reaktionsablauf, denn auch die unsymmetrischen Kohlensäure-Derivate (X=C=Y) reagieren analog (61a) zum Teil sogar heftiger, jedoch treten hierbei keine stabilen farbigen Lösungen auf*.

Das 2+3'-(1:1)-Addukt (II) dürfte mit einer niedrigeren Übergangsenergie verglichen mit dem 2+2'-Addukt (II*) wahrscheinlich schneller als dieses gebildet werden. Außer einer Rückdissoziation gibt es dagegen für II selbst keine weitere Stabilisierungsmöglichkeit, so daß man zwischen II und I (bzw. **5** + CS₂) ein sich schnell einstellendes vorgelagertes Gleichgewicht annehmen muß. Andererseits verfügt II aber, bedingt durch die Adduktbildung, über zwei im Vergleich zu **5** aktivierte Stickstoff-Zentren (α, β) in 3-Stellung zu einem aktivierten Bor-Zentrum, so daß II sehr rasch ein weiteres CS₂-Molekül addieren wird; dabei kann der Angriff des zweiten CS₂-Moleküls nach (a) von der gleichen Seite oder wahrscheinlicher nach (i) und (b) von der gegenüberliegenden Seite der Ringebeane erfolgen, wobei außerdem nach einer Koordination am α - oder β -Stickstoff zwischen (i) einerseits und (a) und (b) andererseits zu unterscheiden ist.

Die so entstandenen "2:1-Addukte" sind 1) bei α -N-Koordination nach (i) identisch mit einem 1.6-Dithia-3.4.8.9-tetraza-2.5-dibora-7.10-cyclodekandithion (**88a**), das noch über eine "intramolekulare" BN-Assoziation in 9.5- und 8.2-Stellung in einer enantiomeren Konformation der Punktgruppe D₂ fixiert und 2) bei β -N-Koordination nach (a) oder (b) identisch ist mit zwei über 3,4-Stellung assoziierten Molekülen **88**. Nun kann der an der Assoziation beteiligte Amid-Stickstoff der S-borylierten cyclischen Dithiokohlensäure(Xanthogen)-hydrazide in **88** und **88a** nur noch als abgeschwächt nucleophiler Partner für die nicht so stark elektrophilen BN-Zentren gelten, womit das Aufbrechen der betrachteten koordinativen Bindungen für die Bildung der freien Verbindungen sicher nicht kinetisch bestimmend sein wird.

Der "Komplex" IV stellt eine verkürzte Schreibweise der vier Koordinationsmöglichkeiten von CS₂ im 2:1-Addukt dar, das bei Koordination benachbarter N-Atome (α, λ und β, ν) nach (k) und (l) zu den zwei enantiomeren 10-Ringsystemen **88a** und bei Koordination der gegenüberliegenden N-Atome (α, ν und β, λ) nach (c) und (d) zu zwei 5-Ringsystemen **88** führen muß.

IV stellt somit einen "Übergangs-Komplex" dar, der bei gegenseitiger Umwandlung der nach (k), (l), (c) und (d) entstandenen vier Produkte durchlaufen werden muß. Umwandlungen dieser Art: Abschneürung von zwei 5-Ringen aus einem 10-Ring und umgekehrt, die Bildung eines 10-Rings aus zwei 5-Ringen, die nur unter B/N-C/N-Bindungsorientierung stattfinden, falls sie nicht über eine totale Rückdissoziation verlaufen sollen, sind nur über einen der beiden in IV dargestellten (BNCN)-Vierzentren-Übergänge einer energetisch weniger begünstigten 2+2'-Kombination möglich.

*) vgl. Fußnote vorhergehende Seite

Unter Berücksichtigung der enantiomeren Formen ergeben sich für **88a** 2 x 2 gleiche Möglichkeiten durch Ausbildung zweier intramolekularer BN- und CN-Brücken z.B. über ν -N und λ -N in (5.9)- und (4.10)-Stellung in einen solchen Vierzentren (2+2')-Zustand überzugehen, wobei durch Aufbrechen der zwei ursprünglichen BN- und CN-Bindungen in (4.5)- und (9.10)-Stellung nach (d) zwei Moleküle **88** mit gegenüber (c) vertauschten Hydrazineinheiten entstehen. Bezieht man für eine Adduktbildung auch die Schwefelbrücken mit ein, so lassen sich von **88a** zwei weitere enantiomere Konformationen als (BSCS)-(2+2')-Addukte formulieren, die analog IV in dem "Komplex" V repräsentiert sind. V stellt das einzig denkbare Zwischenglied dar, das neben der Bildung von **88** nach (e), unter B/S/C/S-Umlagerung auch die Bildung von **23** und **90** nach (f) und von **88b** nach (n) möglich macht. **88b**, ein 1.6-Dithia-3.4.8.9-tetraza-2.10-dibora-5.7-cyclodekandithion, das aus dem isomeren **88a** formal durch Vertauschen einer C=S- gegen eine BR-Gruppierung hervorgeht, vermag nach (o) in eine Konformation überzugehen, die unter B/N-C/N-Umlagerung über VI nach (p) zu einem valenzisomeren **88b** und nach (h) und (g) ausschließlich zu symmetrischen 5-Ringpaaren **23** und **90** führt. Abgesehen von V eröffnen sich über die konformeren "Komplexe" VII und VIII ausgehend von **88b** weitere Möglichkeiten der Bildung von **88** nach (i) und (j).

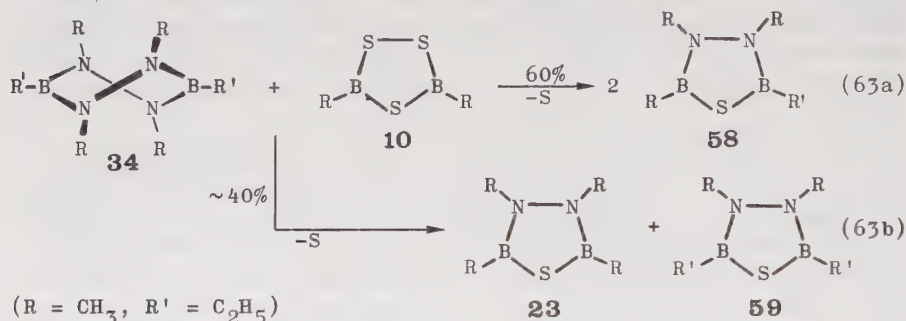
Neben einem längeren Reaktionsweg und einer statistisch geringeren Wahrscheinlichkeit erklärt sich somit die untergeordnete Bildung von **23** und **90** gemäß (61), das direkt aus der 2+3'-Addition nach (b) entstehen kann, aus der Notwendigkeit der Ausbildung energetisch weniger begünstigte BSCS-Vierzentrenübergänge in V. Als Alternative bietet sich ein Reaktionsverlauf über das (2+2')-CS₂-5-Addukt II* an. Dieses sollte sich vor einer wenig begünstigten weiteren CS₂-Addition zum 1.2-Einschiebungsprodukt 1-Thia-3.4.6.7-tetraza-2.5-dibora-8-cycloctandithion **90a** stabilisieren. Dieses 8-Ringsystem könnte über eine 2+2'-Addition nach (y) oder (z), ein weiteres CS₂-Molekül unter Bildung der 10-Ringe **88a** (α N) und **88c**(β N) einschieben. Aus **88a** können sich - wie oben beschrieben - über IV, V und VI die Fünfringsysteme **88**, **23** und **90** "abschnüren". Dagegen vermag das nach (z) aus **90a** entstandene, zu **88a** und **88b** isomere, 1.6-Dithia-3.4.8.9-tetraza-2.7-dibora-5.10-cyclodekandithion **88c** über die Komplexe VII, VIII und IX nur in das Fünfringsystem **88** überzugehen (r bis w).

Durch intramolekulare Koordination (5-Ringabschnürung!) über β -N-C in 4.8-, α -N-B in 2.6- oder B-S in 1.5-Stellung kann **90a** jedoch auch in 2+3'-Addukte vom Typ II** oder II*** übergehen. Diese sind im Gegensatz zu den isomeren II* (bicyclo[4.2.0]-) und II(bicyclo[3.2.1]-) vom bicyclo[3.3.0]-octan-Typ und stellen im Prinzip Assoziat zwischen einem 5-Ring (**88** oder **23**) und einem 1.3-Dipol "RBNNRR" bzw. "C(S)NNRR" dar, welche sich mit einem weiteren 1.2-Dipol wie CS₂ über eine 2+2'-Addition leicht in zwei 5-Ringe **88** bzw. **23** und **90** spalten lassen sollten.

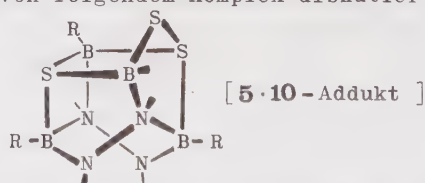
Eine Entscheidung zwischen den beiden grundsätzlich verschiedenen Alternativen einer Primär 2+2'-Insertion zu **90a** oder einer 2 mal 2+3'-Addition zu **88a** oder direkt zu **88** kann zum Zeitpunkt nicht gegeben werden, zumal sich die weitere Bildung von **23** und **90** auch auf basenkatalytische Effekte zurückführen* ließe.

3.2.3.7.4 Reaktionen von Heterocyclen unter Austausch von dipolaren Ringteilen

Die Umsetzung von **34** ($\text{byy})_2$ mit **10** (ax-axx) führt nach (63) unterhalb 0°C in heftiger Reaktion unter intermediärer intensiver Orangefärbung der Lösung und Abscheidung von Schwefel zu einem unsymmetrisch substituierten 1-Thia-3.4-diaza-2.5-diborolan-Derivat



58 (axbyy) neben den symmetrischen Derivaten **23** (axayy) und **59** (bxbyy) (Vers.90)* Formal ist diese Reaktion mit der Bildung von **22** nach (47) vergleichbar. Sie kann aber besser als Beispiel einer Dipol/Dipol-Austauschreaktion verstanden werden. Der Reaktionsverlauf kann ausgehend von folgendem Komplex diskutiert werden:



Auffallend ist die höhere Reaktionsrate nach (63b) verglichen mit (62), die sich mit den energetisch sehr ähnlichen Produkten **23**, **58** und **59** im Gegensatz zu **88**, **23** und **90** einerseits und zum anderen mit

*) Auch $(\text{R}_2\text{SiNRNR})_2$ (**80**) ($\text{cyy})_2$ reagiert mit **10** jedoch nur unter Bildung symmetrischer Ringsysteme analog (63b) (Vers. 87)

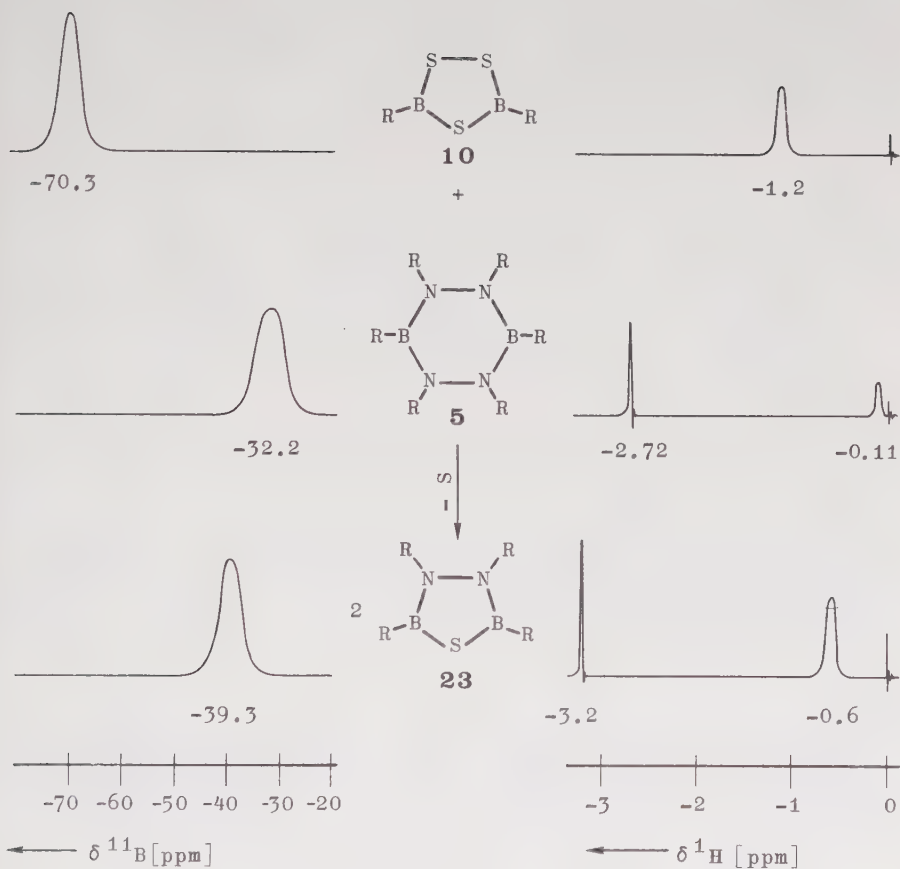
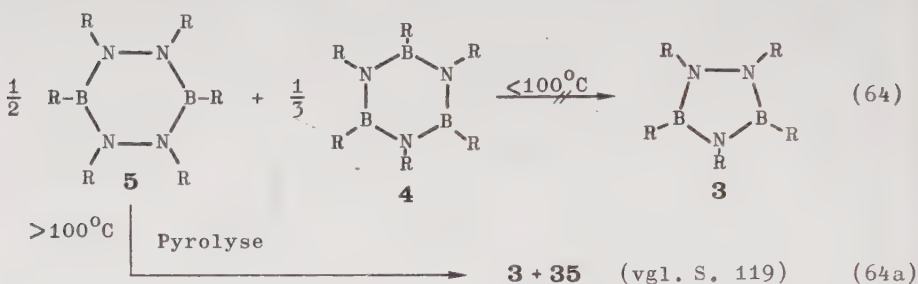


Abb. 5

NMR-spektroskopischer Verlauf der Komproportionierung von **5** und **10** unter spontaner Bildung von Thiadiazadiborolidin **23**

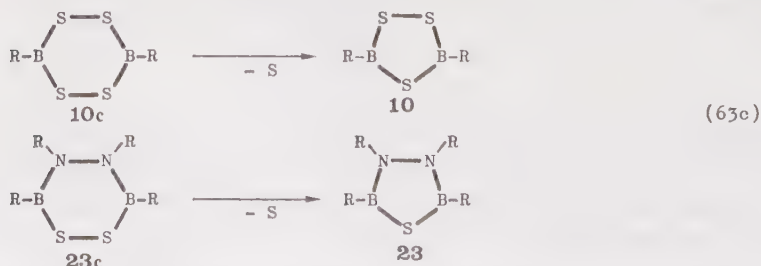
der Möglichkeit günstigerer Fünfzentren(3+2')-Übergangszustände bei Einbeziehung des in **10** auftretenden "RBSS"-1.3-Dipols erklären liesse. Bemerkenswert bleibt, daß dennoch nur 5-Ringe und keine 6-Ringe vom Typ **23c** nachweisbar sind*, siehe auch Abb. 5 .

Auf Grund der Reaktionen (17c), S.42 und (60), S.106 , nach denen sowohl **4** mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ als auch **5** mit CH_3NH_2 bei 80°C **3** liefert, sollte **5** in einer Dipol/Dipol-Austauschreaktion analog mit **4** zu **3** abreagieren (64) (vgl.Schema 11, S.45).



Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion liegt zu hoch. Bei 100°C dominiert die konkurrierende Pyrolyse von **5** nach (64a). Daher war eine Abnahme der **4**-Konzentration nach (64) in Versuch 41 praktisch nicht feststellbar.

*) Das nicht isolierbare **10c** spaltet offenbar spontan unter Ringverengung Schwefel ab (63c), ein weiterer Hinweis auf die relative Instabilität von 6-Ringsystemen des Typs $(\text{RBXX})_2$ verglichen mit den 5-Ringen (RBX-RBXX) (vgl. 3.2.6 S.132) Analog (63) reagieren spontan auch **10** mit **5** (Vers. 88) zu **23** sowie mit

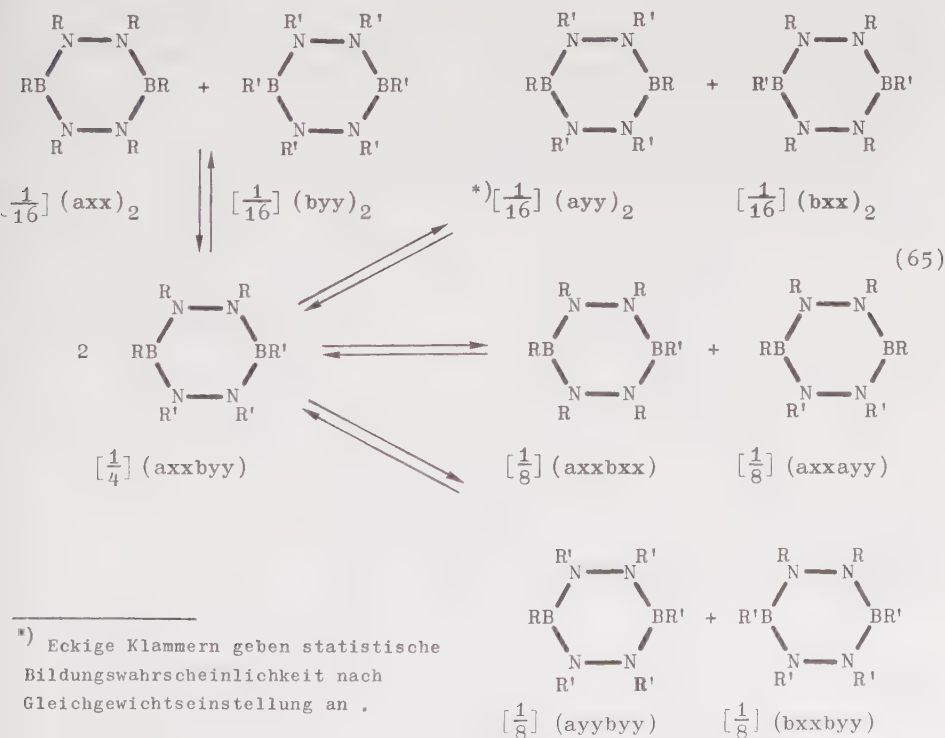


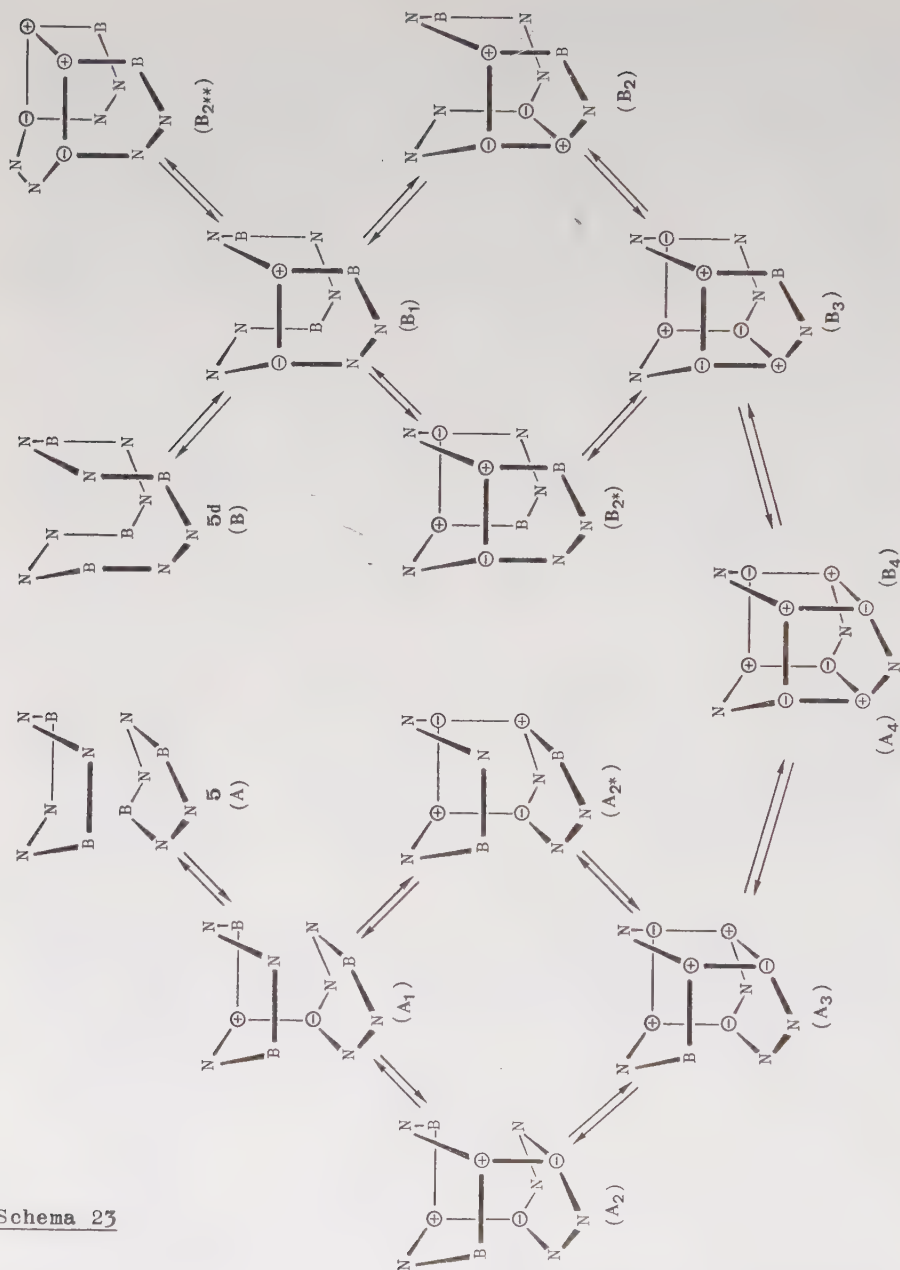
Trimethylboroxin (**16**) zu Oxadiazadiborolidin (**66**) (Vers. 89). Daher werden sehr wahrscheinlich auch Borthiine auf diese Weise reagieren.

3.2.3.8 Dimerisation und Austausch dipolarer RB-NR-NR-Einheiten (Isomerisierung)

Wenn Tetrazadiborine auf Grund ihrer ausgeprägten 1.2-/1.3-dipolaren Eigenschaften wie oben gezeigt mit verschiedenen Dipolen reagieren, dann werden auch die Assoziationen untereinander eine Rolle spielen. Die z.T. hohen Siede- und Schmelzpunkte legen Assoziationen bis hin zu den stabilen Dimerisaten^{4,158)} nahe. Diese bekannte Dimerisierung einiger Tetrazadiborine (vgl. z.B. den Unterschied zwischen $X-B(NR_2)_2$ und $(X-BNRNR)_2$, $R = CH_3$, $X = H, Cl^{3,2)}$, die durch Strukturanalysen¹⁶⁰⁾ gesichert ist, sollte auch bei den "monomeren" Hexaalkyltetrazadiborinen nicht ohne Wirkung bleiben.

Zwischen den beiden Extremen eines stabilen nicht mehr dissoziierenden Dimeren und eines nicht mehr assoziierenden Monomeren, sollte es einen Übergangs-Bereich geben, in dem Monomere neben ihren Assoziaten existieren, d.h. Bereiche in denen diese Moleküle nur intermediär in wechselnden Bindungsbeziehungen zueinander stehen. Im Mittel führt dies zu einem schnellen Ligandenaustausch ("Fluktuation"), der etwa für einige nicht cyclische Aminoborane⁵⁶⁾ nachweisbar ist (65) .





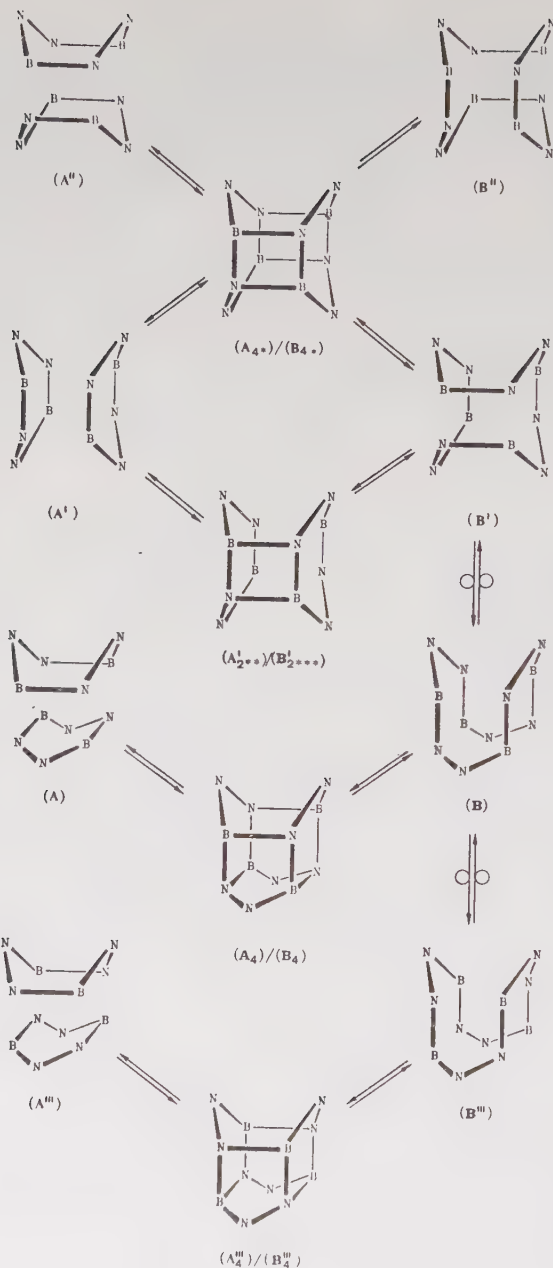
Schema 23

"Isomerisierung" von Tetrazadiborinen (5) über eine (2+3')-Dimerisation zum Oktaza-tetrabora-cyclododekan (5d). Zwischenstufen zur Abschneürung von B_2N_3 -Fünfringen. (Die Indizes geben die Anzahl der koordinativen Bindungen an.)

Daß auch Ringsysteme unter "Dipol/Dipol"-Austausch in Analogie zu (62)-(64) nach (65) reagieren, ist bisher noch nicht untersucht und diskutiert worden. Jedoch kann die "Disproportionierung" zwischen $(\text{ClBNR})_3$ und $(\text{RBNR})_3$ bei 250-350°C zu den gemischten Borazinen¹⁶⁴ unter diesem Aspekt gesehen werden. Für die nicht planaren dipolaren B_2N_4 -Systeme ist eine besonders niedrige Aktivierungsschwelle für derartige Reaktionen zu erwarten. Führt die Assoziation zu keiner wesentlichen Energieabsenkung, so müßte es zu einer schnellen Rückreaktion und damit zur Einstellung eines Gleichgewichts kommen, das weitgehend auf der Seite des Monomeren liegt. Wie es dabei zu einer Art Valenzisomerisierung unter Austausch dipolarer "RBNRNR"-Einheiten kommen kann, skizziert das Schema 23 und 24.

Schema 23 zeigt den möglichen (2+3')-Austausch zwischen zwei Molekülen **5** (A) und einem 1.2.4.5.7.8.10.11-Octaza-3.6.9.12-tetraboracyclododekan (**5d**) (B) über ihr gemeinsames Cyclo-Assoziat A_4/B_4 , wobei jeweils Vertreter der möglichen Zwischenstufen A_1 , A_2 , A_2^* , A_3 , B_1 , B_2 , B_2^* , B_2^{**} und B_3 (die Indexzahlen geben die Anzahl der dativen Bindungen an), mit aufgeführt sind. Gelänge es, einen A_4/B_4 -Komplex zu isolieren, ließe sich chemisch nicht mehr unterscheiden, ob er aus B (**5d**) oder A (**5**) entstanden ist, also kann er auch sowohl mit **5** wie mit **5d** im Gleichgewicht stehen. **5** sollte entropiemäßig zwar stark begünstigt sein, denn es war in der Gasphase und in Lösung bisher ausschließlich allein nachzuweisen. An anderer Stelle wurde jedoch auf die Instabilität des B_2N_4 -Ringsystems hingewiesen, so daß die stark zunehmende Viskosität von **5** beim Abkühlen ein Anhaltspunkt für längerkettige Intermediate wie **5d** sein könnte. Wird die Existenz von A_4/B_4 angenommen, so müssen auch irgend wann die Zwischenstufen B_2^* vom Tricyclo [9.1.0^{1,5}.0^{7,11}]- und möglicherweise auch das über B_1 vom Bicyclo [7.3.0.] zugängliche B_2^{**} vom Tricyclo [8.2.0^{1,5}.0^{6,10}]-Typ auftreten, die von besonderem Interesse für die Ringverengung zum Triazadiborolidin-System nach (75) sind.

Schema 24 zeigt, daß nach einem Konformationswechsel von B zu B' die erneute Assoziation über A_4''' zu einem Austausch der Boratome in A''' gegenüber A führt. Außerdem ist die Möglichkeit eines weiteren dimeren vierbindigen Assoziats unter Einbeziehung von (2+2')-Vierzentrenübergängen dargestellt, die z.B. ausgehend von B über B_4^* zu A' isomerisieren. Auf Grund der höheren Symmetrie ist B_4^* gleichzeitig Assoziat von vier verschiedenen Monomeren A'/A''/B' und B''. Wenn dabei auch die weniger günstigen (2+2')-Übergänge durchlaufen werden müssen, kann man sie jedoch nicht generell ausschließen, zumal auch schon dessen zweibindige (2+2')-Vorstufen $\text{A}_2^{*}/\text{B}_2^{***}$ etc. über Öffnung zum 8-Ring B und erneuter Abschnürung zum Austausch von BNN-Brücken führen können.



Schema 24

Isomerisierungsmöglichkeiten von Tetrazadiborin

3.2.4 Instabilität von Tetrazadiborinen

3.2.4.1 Bildung von Triazadiborolidinen und weitere Folge-reaktionen

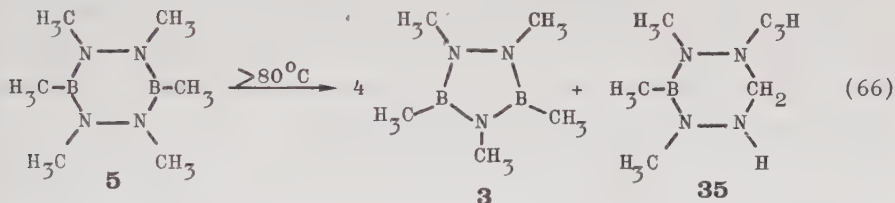
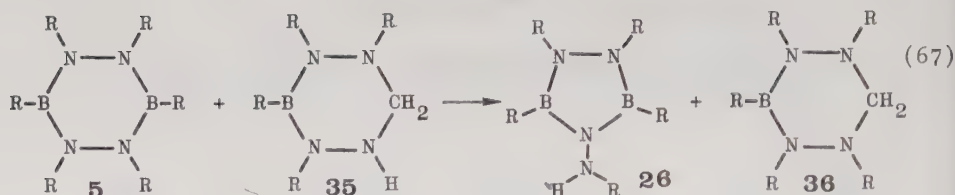


Abb. 6 ^1H -NMR der beiden Hauptprodukte **3** und **35** der "Pyrolyse" von **5**

Wie erwähnt (vgl. S. 100) ist es schwierig, Hexamethyl-tetrazadiborin "analytisch" rein zu isolieren. Ursache ist seine Zersetzung zu Pentamethyltriazadiborolidin **3**. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung von **5** und die präparative Isolierung der Zersetzungsprodukte belegt die Bruttoreaktion (66). Die Struktur der Heterocyclen **3** und **35**, die im Molverhältnis 2:1 entstehen, wird auch durch die ^1H -NMR-Spektren (vgl. Abb. 6) zweifelsfrei belegt.

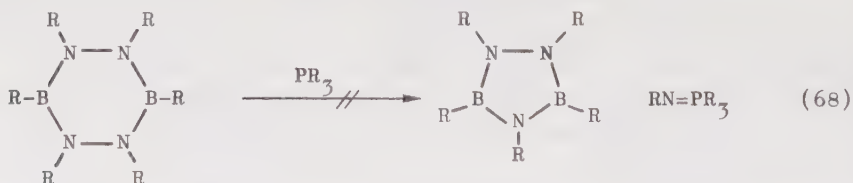
Die Zersetzung von **5** nach (66) ist von der Folgereaktion (67) begleitet, in der das stabile N-(Methylamino)-tetramethyl-triazadiborolidin (**26**) und Pentamethyltetrazaborinan (**36**) entstehen. Sie fallen im Molverhältnis 1:1 an und können, abhängig von den Reaktionsbedingungen bis zu 15% der Produkte ausmachen.



3.2.4.2 Zur Identifizierung der Spaltprodukte

Die im Gemisch entstehenden Ringsysteme **5**, **3**, **35**, **26** und **36** sind mit insgesamt 19 magnetisch nicht äquivalenten Protonen nahezu unmöglich NMR-spektroskopisch zu identifizieren und nur unter äußerster Sorgfalt über eine Mikrodrehbandkolonne destillativ weitgehend zu trennen. Dies ist sicher einer der Gründe die die ursprünglich falsche Interpretation dieser Spektren^{3,4)}.

In Zusammenarbeit mit K.H.PREM¹⁶⁵⁾ gelang erstmals die destillativ reine Trennung von Tetrazadiborin **5** und dem parallel entstandenen Triazadiborolidin **3** (Vers.22A), wodurch die Ringverengungs-Reaktion von **5** zu **3** überhaupt erst erkannt werden konnte. Über die weiteren Produkte bestand zunächst keine Klarheit und die Suche nach dem "Nitren"-Glied oder einem Folgeprodukt blieb anfangs ohne Erfolg. Die direkte Methylnitren-Abspaltung, die den massenspektroskopischen Abbau von **5** (m/e 168) [$m-29$] zu **3** (m/e 139) charakterisiert, ließ sich präparativ z.B. nach (68) nicht nachweisen.

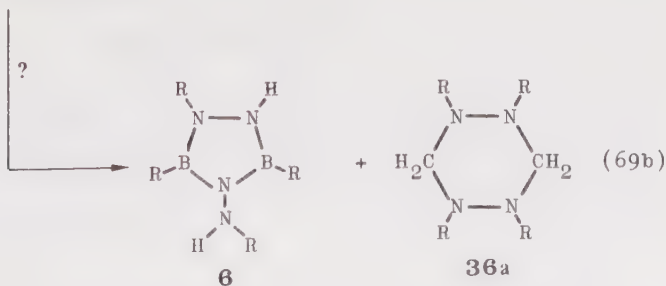
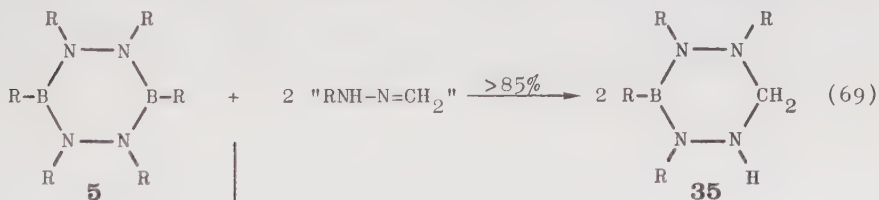


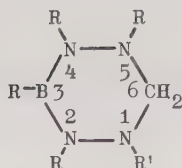
Auch die Abspaltung von Azomethan, die sich ebenfalls im Massenspektrum von **5** beobachten läßt und die bei der Pyrolyse des B-Phenyl-Derivats **31** nach (71) gefunden wird, ließ sich präparativ bei **5** nicht verifizieren. Es ließ sich jedoch zeigen, daß bei der 160°-Pyrolyse von **5** Teilchen der Masse $m/e = 58$ entstehen, deren Konzentration für eine NMR-spektroskopische Identifizierung leider nicht mehr ausreichte. Das mit Azomethan übereinstimmende massenspektroskopische Abbaumuster¹⁷⁵⁾ läßt nicht mit letzter Sicherheit

das dem Azomethan tautomere Methyl-formhydrazon ($\text{CH}_3\text{NHN}=\text{CH}_2$) aus-schließen.

3.2.4.3 Isolierung und Eigenschaften von Tetrazaborinanen

Das in (66) formulierte 2.3.4.5-Tetramethyl-1.2.4.5.3-tetrazabori-nan (**35**), das zunächst auf Grund NMR-spektroskopischer Daten postu-liert, dann massenspektroskopisch (m/e 142, 1B) nachgewiesen wurde, konnte schließlich durch mehrfache fraktionierte Destillation als farblose Flüssigkeit isoliert werden (Vers. 22C). Der neue Hetero-cyclus **35** (Tab.5), ein über eine CH_2B -Gruppe cyclisch verknüpftes Hydrazinal des Formaldehyds, kann nach (69) als Insertions- oder Di-pol-Austausch-Produkt von $\text{CH}_3\text{NH}-\text{N}=\text{CH}_2$ mit **5** analog (61) aufgefaßt werden; ebenso lassen sich nach (67) die NMR- und massenspektrosko-pisch identifizierten Umlagerungsprodukte **26** und **36** (Tab.5) verste-hen. Eine weitere Umsetzung gemäß (69b) konnte unter der gewählten Versuchsbedingung nicht festgestellt werden.





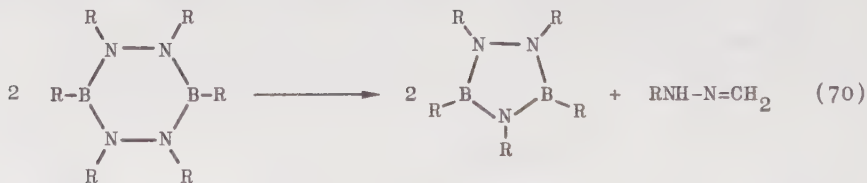
Tab. 5

1.2.4.5.3-Tetrazaborinane

3	4	5	Nr.	Kp. $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr}}$	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
						3	4 2	5 1	6
CH_3B	CH_3 CH_3	CH_3 H	35	$\frac{110^{\circ}}{93}$	-27.9	-0.17	-2.82 -2.78	-2.37 -4.33T	-3.72D* (J=7.5)
CH_3B	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	36	$\frac{113^{\circ}}{90}$	-28.0	-0.18	-2.79	-2.67	-3.75
F-B	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	2a) 36b	kondensb. Flüssigk.	-21.0	-	-2.72D	-2.67D (J=0.3)	-3.69

3.2.4.4 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Pyrolyse von Tetrazadiborinen

Zusammen mit (69) läßt sich nun die Bruttogleichung (66) in die eigentliche Disproportionierungsbruttoreaktion (70) zerlegen**.



$\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ verhält sich bis 100°C gegenüber **5** vollkommen inert (Vers. 22B, Fußn. S. 265). Somit läßt sich eine Isomerisierung von $\text{CH}_3\text{N=NCN}_3$ *** zu $\text{CH}_3\text{NH-N=CH}_2$ unter diesen Bedingungen ausschließen, da sonst eine Reaktion nach (69) eintreten müßte, die inzwischen auch in Substanz nachgewiesen ist****.

*) vgl. Abb. 6, S. 119

**) Das soll nicht heißen, daß $\text{CH}_3\text{NH-N=CH}_2$ analog $\text{CH}_3\text{N=NCH}_3$ nach (71) bei der Reaktion auftreten muß. Durch die Aufgliederung in (69) und (70) läßt sich nur der Unterschied der Reaktionen (66) und (71) (vgl. S. 124) besser erkennen.

***) $\text{CH}_3\text{N=NCH}_3$ soll in protischen Lösungsmitteln unter Säure- oder Base-Katalyse in das N-Methylformhydrazon umlagern¹⁸³⁾.

****) vgl. W. WINTERSTEIN 2a)

Außerdem zeigte sich, daß **5** nicht nur bei der Darstellung, sondern auch in Substanz langsam, schneller bei 80°C und sehr schnell ab 140°C zerfällt. Die Zersetzungszeiten waren jedoch nicht reproduzierbar. Unreine Produkte zerfallen deutlich schneller als sehr reine; Verdünnung führte qualitativ jedoch zu einer merklichen Absenkung der Zerfallsrate*. Oberhalb von 150° treten neben **3** weitere nicht identifizierte Produkte auf. Die Zersetzung von **5** nach (66) ist bei RT (6 Mon., 100%) und selbst bei -18°C (3 Mon., 15%) immer noch deutlich. Spuren von Basen wie H₂O, RNH-NHR, Pyridin etc. aber auch Brönstedt-Säuren wie H₂SO₄ scheinen die Zersetzung von **5** zu katalysieren**. Hingegen führt der Zusatz stöchiometrischer oder überschüssiger Mengen tertiärer Basen wie Dimethyl-phenylphosphin, Azomethan oder Pyridin^{2a)} zu einer Verzögerung der Zersetzung. Den Sonderfall einer Basenkatalyse bildet CH₃NH-NHCH₃ wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Vgl. aber Fußn. S. 100.

3.2.4.5 Substituenteneinflüsse auf den Reaktionsverlauf

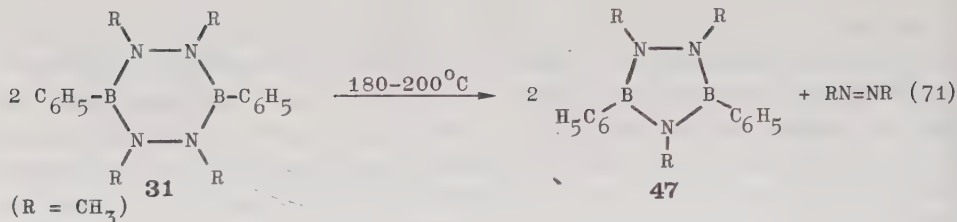
Auch die Äthyl-substituierten B₂N₄-Systeme **33** und **34** (Tab. 4) zersetzen sich analog **5** nach (66) (vgl. Vers. 23). Dabei fand sich für das N-Tetraäthyl-Derivat **33** ein beträchtlicher Stabilitätsgewinn. Nach 2 h wurden bei 140°C erst <5% zersetzt. Hierfür dürfte eine kinetische Stabilisierung durch die sperrigeren R-Gruppen verantwortlich sein, ein Hinweis, daß die intramolekulare BN-Assoziation eine wichtige Voraussetzung für den Zerfall der B₂N₄-Systeme darstellt. Die thermische Stabilität des B-Phenyl-Derivats **31** läßt sich mit einem +M-Effekt der Phenyl-Gruppe am Bor auch thermodynamisch begründen.

3.2.4.6 Ringverengung von Tetrazadiborinen unter Azomethanabspaltung

31, das im Gegensatz zu **5** bei 80°C tagelang stabil ist und auch nach Erhitzen von 2 h auf 150°C sowie kurzzeitig bis 180°C keinerlei Zersetzung zeigt, geht erst nach 2 Tagen bei 160° und etwas schneller oberhalb 180° in das B₂N₃-System **47** über. Dabei entsteht Azomethan in nahezu quantitativer Ausbeute (Vers. 26).

*) Versuche zur Feststellung quantitativer Zusammenhänge wurden von W. WINTER-STEIN unternommen^{2a)}.

*) Dies gilt inzwischen auch für Umlagerungen der Art von **88** in **23** und **90** nach (61)/(62) und Schema 22 (e)/(f)



3.2.4.7 Zusammenhang zwischen Donor-Acceptorfähigkeit und Disproportionierungsgeschwindigkeit der Tetrazadiborine

Wie stark die Zersetzungstendenz der Tetrazadiborine $(\text{XBNRNR})_2$ mit ihrer Dimerisierungstendenz und folglich mit der Acceptorfähigkeit des Bors zusammenhängt, kann unter Berücksichtigung der Untersuchungen von W. WINTERSTEIN²⁾ in Abhängigkeit der B-Substituenten X in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{S} \sim \text{CH}_3 < \text{H} \ll \text{Cl} \sim \text{F} < \text{Br}$ gezeigt werden. Die Zersetzung der B-funktionellen Derivate ($\text{X} \neq \text{Organyl}$) läuft zwar unter "Ringverengung" (N-N-Spaltung!) zu den entsprechenden $\text{X-B}_2\text{N}_3$ -Systemen analog **3** und **47**, jedoch wird die Umlagerung durch Folgereaktionen unübersichtlich. In diesem Zusammenhang muß die von mehreren Autoren beschriebene Reaktion von Hydrazinen (RNH-NHR) oder ihren Salzen mit BX_3 unter Pyrolyse-Bedingungen zu Borazinen $(\text{XBNR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{X} = \text{Hal}, \text{H}$) erwähnt werden, die eine über das B_2N_3 -System hinausgehende Disproportionierung unter weiteren N-N-Spaltungen zum B_3N_3 -System darstellt. Dabei konnte zumindest im Fall von $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ Stickstoff als Oxidationsprodukt nachgewiesen werden^{9,109,110}. Interessanterweise konnten jedoch keine stabilen B_2N_3 - oder auch bicyclischen B_4N_4 -* Verbindungen isoliert werden, ein Zeichen, daß bei diesen Reaktionen die NN-Spaltung schon im Stadium der Boran-Hydrazinaddukte stattfindet und nicht über die freien B_2N_4 -Systeme läuft.

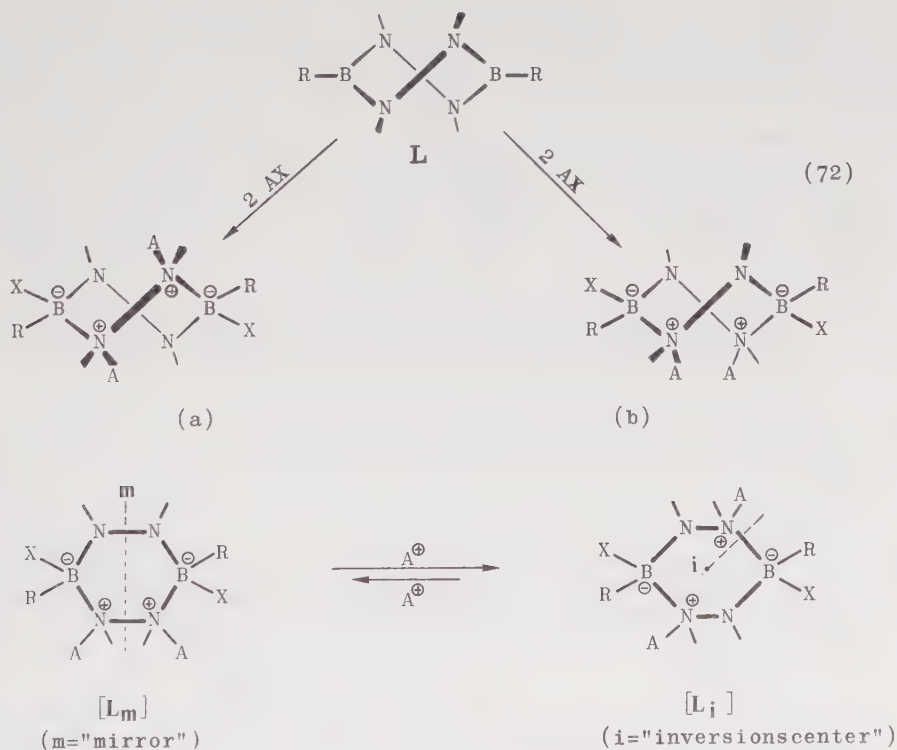
3.2.5 Vorschläge für einen Reaktionsmechanismus der Disproportionierung von Tetrazadiborinen

3.2.5.1 Die Bildung von Additionsprodukten, Voraussetzung für eine katalytische Zersetzung der Tetrazadiborine ?

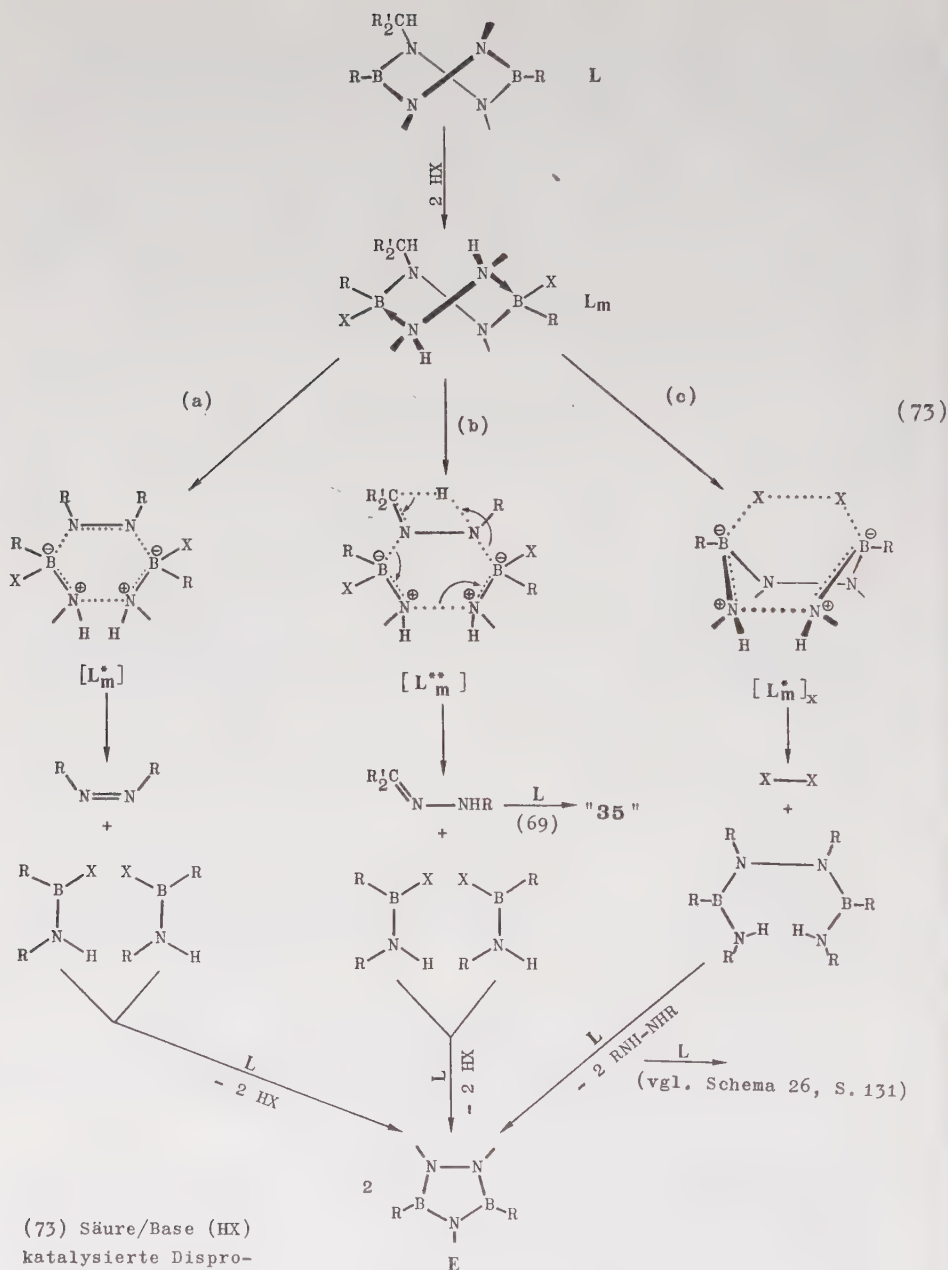
Wie schon in Kap. 3.2.2.9 dargelegt, spalten NN-Bindungen z.B. in Hydrazinoboranen analog (56a) oder (56b) besonders leicht nach einer doppelten Addition an der Hydrazinbrücke, wobei wir bei der Disproportionierung der Tetrazadiborine zwischen einer heterocyclischen

*) vgl. 48, S. 146

nach (67/70) und einer homolytischen Spaltung nach (71) unterscheiden. Welche hervorragende Rolle eine vorausgehende Adduktbildung bei diesen Reaktionen spielen muß, kann zusammenfassend aus der vermuteten Basen- oder Säure-Katalyse zum einen und zum anderen aus einer starken Abhängigkeit von der Acceptorfähigkeit des Bors und der Donorfähigkeit des Hydrazins, also der Dimerisierungstendenz, geschlossen werden. So wie sich mehrere plausible Erklärungen für den Verlauf der Disproportionierung nach (66) oder (71) finden lassen, muß auch in der Realität nicht nur ein einziger Mechanismus für diese Reaktionen maßgeblich sein.



$\text{AX} = \text{H-SR}, \text{H-OR}, \text{H-OH}, \text{H-NR}_2, \text{H-Hal}, \text{NH-NH} \left(\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{2AX}}} \right), \text{R}_2\text{B-X}, \text{R}_2\text{B-NR-NR}_2, \text{Dipole}$



(73) Säure/Base (HX) katalysierte Disproportionierung von Tetraazadiborinen (L) über das Spiegelsymmetrische 2:1-Addukt [L_m] (homolytische NN-Spaltung) .

Nach (72) können Tetrazadiborine (**L**) zwei Mol dipolare Agenzien (**AX**) addieren, wobei entweder nach (a) ein energieungünstigeres Addukt mit zwei benachbarten "onium"-Stickstoffen [**L_m**] oder energetisch begünstigt nach (b) ein Komplex mit zwei getrennten "onium"-Zentren [**L_i**] entstehen kann (vgl. **5a** und das tautomere **22a**-RNH-NHR in Schema 20).

3.2.5.2 Der Zerfall des sym. 2:1-Addukts [**L_m**] unter homolytischer NN-Spaltung an der Hydrazinium (2+)-Brücke

Addukte vom Typ [**L_m**] könnten unter Eliminierung von RN=NR nach (73a) homolytisch spalten oder bei geeignetem X auch unter Eliminierung von X₂ nach (73c) zerfallen, wobei unter Reaktion mit einem weiteren Mol Tetrazadiborin (**L**) 2 Mol Triazadiborolidin (**E**) unter Freisetzung von RNH-NHR nach (73c) bzw. 2 HX nach (73a,b) entstehen würden.

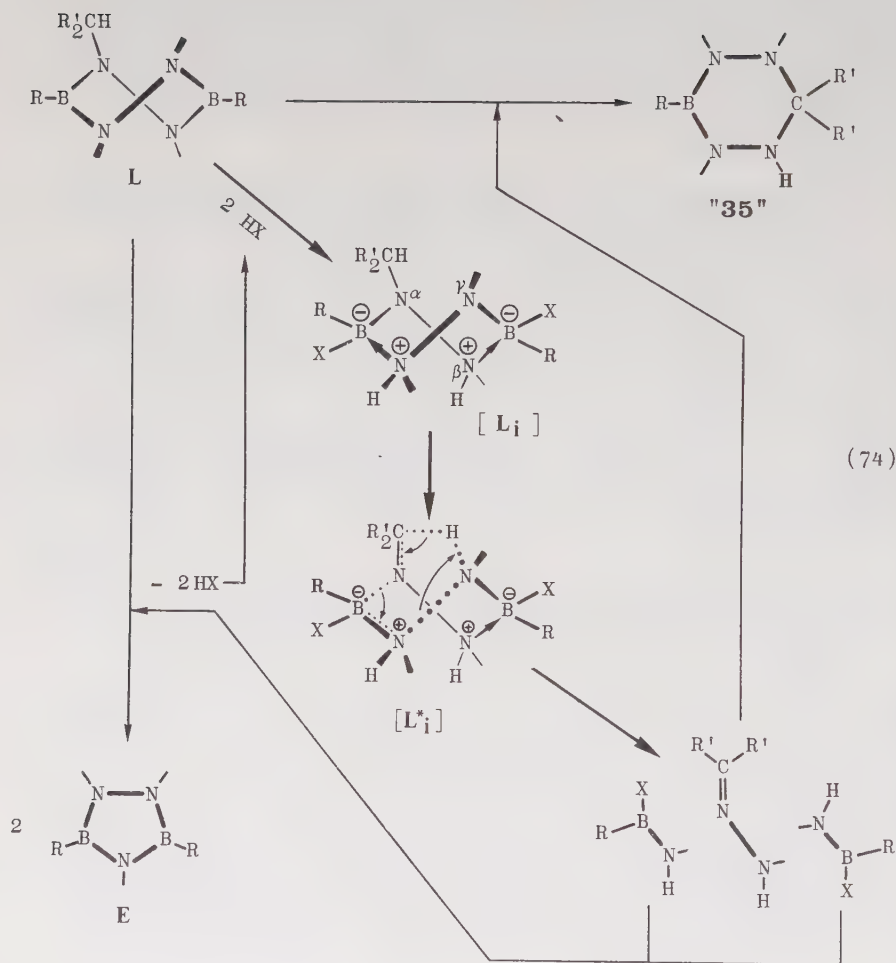
Für den Fall, daß [**L_m**] heterolytisch gespalten wird (73b), muß das intermediäre Auftreten eines Nitren-Stickstoffs an der gegenüberliegenden Hydrazinbrücke unter Isomerisierung in ein Aldehydhydrazon führen, wie die Produkte nach (66) oder (67) nahelegen.

3.2.5.3 NN-Spaltung unter 1.4-C-N-Protonenverschiebung im "asym."-2:1-Addukt [**L_i**] unter Abspaltung von Hydrazon

Ob die - wie wir meinen - begünstigten Addukte [**L_i**] direkt unter NN-Spaltung disproportionieren, kann nur vermutet werden; grundsätzlich läßt sich ein Mechanismus für die heterolytische Spaltung von [**L_i**] unter intermediärer Bildung eines Hydrazons angeben (74).

Auch nach (74) ist der entscheidende Schritt die NN-Spaltung, über einen günstigen 6-Zentren-Übergangszustand [**L_i***] formulierbar, in dem es zur Übertragung eines α-Wasserstoffs vom N-Substituenten zum gegenüberliegenden Stickstoff kommt. Offen bleibt jedoch an welcher Stelle sich der Elektronen-Schub und Zug am ungünstigsten auswirkt und somit der erste Bindungsbruch ausgelöst wird.

Analog (73b) sollte jedoch die Isomerisierung über einen Nitren-Stickstoff (**Nα**) unter Abspaltung eines Protons erfolgen. Der Unterschied zwischen (74) und (73b) reduzierte sich dann nur auf den Ort der Protonenübertragung (benachbarter Stickstoff (**Nβ**) oder gegenüberliegender Stickstoff (**Nγ**) (74)), ein Protonenaustausch zwischen (**Nβ**) und (**Nγ**) ist jedoch auch schon vor der NN-Spaltung besonders in Gegenwart katalytisch wirkender Basen leicht möglich, wie schon durch das Gleichgewicht [**L_m**] ⇌ [**L_i**] nach (72) formuliert. Der 6-Zentren-Übergang in (74) stellt ein Formalismus dar, der die aufbrechenden und neu gebildeten Bindungen einer Reaktion ohne den Eingriff sich aufhebender Hilfsagenzien in einem Bild zusammenfaßt; das schließt nicht aus, daß die Reaktion erst durch einen Primär-Angriff eines "Fremd"-Protons am (**Nγ**) ausgelöst wird, welches am Ende durch die Nitren-Isome-



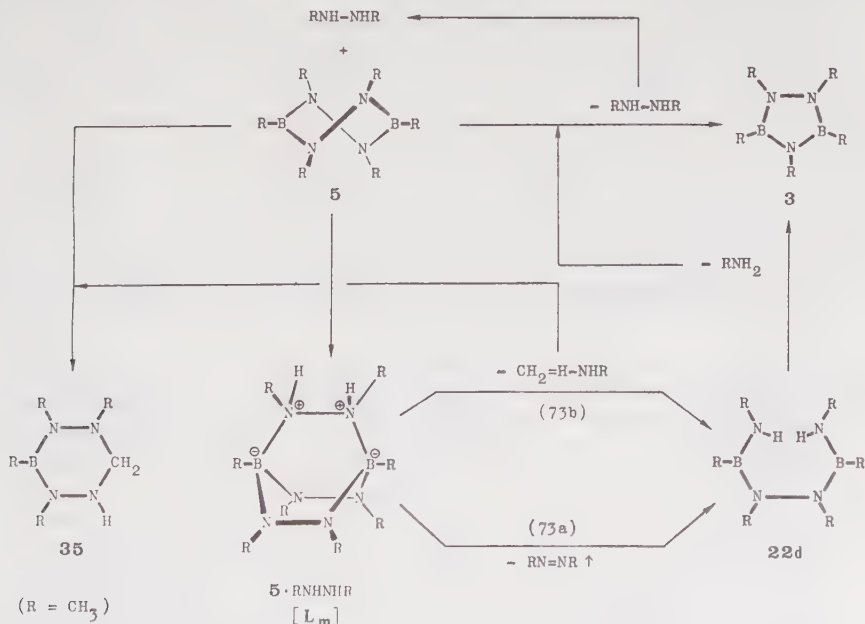
(74) Säure/Base (HX) katalysierte Disproportionierung von prim. und sek. N-Alkylsubstituierten Tetrazadiborinen (L) über das centrosymmetrische 2:1 Addukt $[L_i]$.

risierung wieder frei wird; das ist aber das gleiche, als wenn die Reaktion nur über den Komplex $[L_m]$ abläuft, somit der Unterschied zwischen (74) und (73b) rein formal ist.

Das entstehende $RE(X)NHR$ bildet als 1.2-Dipol unter Abspaltung von HX mit dem "dimeren" 1.3-Dipol L ($RB-NR-NR$)₂ das 5-Ringsystem (**5**), während das Hydrazon als 1.3-Dipol nach (69) mit weiterem L zu **35**- oder auch weiter zu **36** - und **26** - Analogen reagiert. Wie wir sehen ist ein geeignetes HX sowohl nach (73) wie nach (74) in der Lage, eine Zersetzung nach (66) oder (71) zu katalysieren, da HX im Cyclisierungsschritt zum B_2N_3 -System (**5**) wieder freigesetzt wird.

3.2.5.4 Katalytischer Einfluß durch Hydrolyseprodukte ?

Ein Sonderfall ergibt sich mit $(2 HX) = RNH-NHR$, für den auch experimentell eine starke Beschleunigung der Disproportionierung nach (66) gefunden wurde (vgl. Vers. 22b, Fußnote, S. 265). Da Tetrazadiborine nach (59), S. 106, schnell zu Oxadiazadiborolidinen, z.B. **66** und $RNH-NHR$ hydrolysieren, kann ein Großteil der Disproportionierungsrate wahrscheinlich auf den in Schema 25 dargelegten Mechanismus zurückgeführt werden.



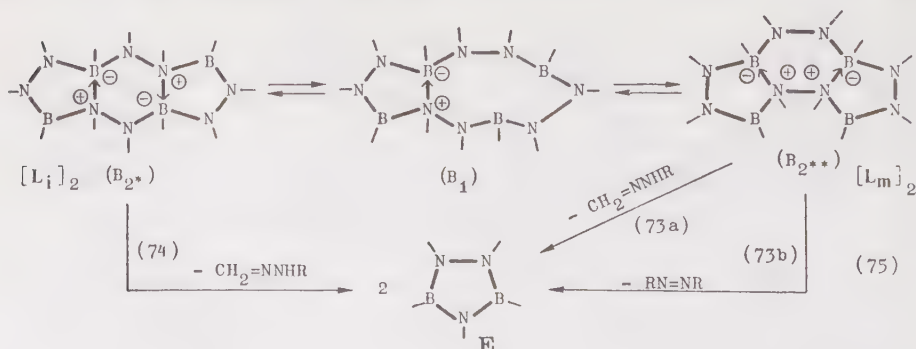
Schema 25

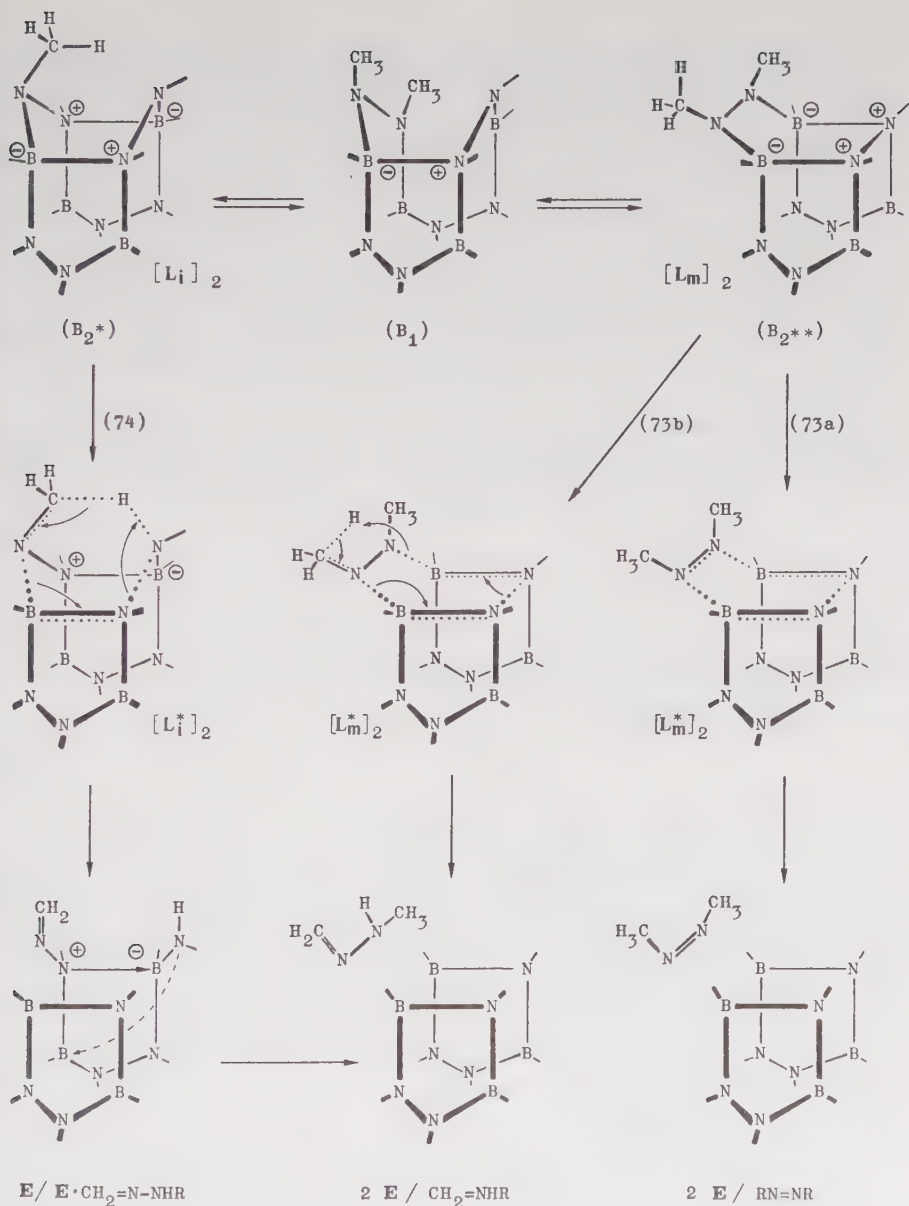
Zersetzung von **5** unter dem katalytischem Einfluß von $RNH-NHR$

Nach Schema 25 bildet das Hydrazin RNH-NHR mit **5** zunächst ein Addukt vom Typ $[L_m]$ (vgl. Schema 20), welches durch Prototropie auch in das Addukt $[L_i]$ übergehen kann. $[L_m]$ oder $[L_i]$ können entweder nach (73a), (73b) oder (74) unter Bildung der Kette $[-yayyay-]$ disproportionieren, die nach Abspaltung von $RNH_2[-y-]$ zum B_2N_3 -System (**3**) cyclisiert. RNH_2 seinerseits vermag nach (60) in **5** eine RNNR-Brücke zu substituieren, so daß das freiwerdende RNH-NHR erneut mit **5** einen Komplex $[L_m]$ bilden kann.

3.2.5.5 Der Einfluß einer "Eigen"-Addition (Dimerisation) auf die thermische Stabilität

Eine weitere Möglichkeit der Ausbildung von Addukten des Typs $[L_m]$ und $[L_i]$ besteht in der Dimerisation der B_2N_4 -Systeme. Die parallel mit der Dimerisierung wachsende Tendenz zur Disproportionierung legt einen Mechanismus über das Dimere (A_4 , Schema 23) nahe, wenn dies auch nicht zwingend erscheint, da mit steigender Acceptorfähigkeit des Bors auch die Addition mit anderen Basen bevorzugt ist. Was andererseits für einen Mechanismus über eine Dimerisation spricht, ist die Vorbildung und die Abschnürung der stabilen B_2N_3 -Ringsysteme in A_4 als zusätzlich treibende Kraft für eine NN-Spaltung. Nach Schema 23, S. 116 liegt die wahrscheinlichste Struktur eines Dimeren A_4/B_4 in Form eines L_i -Adduktes vor, welches selbst oder besser noch nach Lösung zweier koordinativer Bindungen in B_{2*} analog (74) Hydrazon abspalten kann. B_{2*} kann allerdings auch leicht über B_1 in das L_m -Addukt B_{2**} (Schema 23) übergehen, welches für eine Abschnürung zweier B_2N_3 -Ring unter Synchron-Abspaltung von $RN=NR$ nach (73a) oder Eliminierung von $R'CH=N-NHR$ nach (73b) noch geeigneter erscheint. Anstelle von HX fungieren hier die "verbrückten" 1,3-Dipole RB-NR-NR.





Schema 26 Disproportionierung von Tetrazadiborin (L) über die Dimeren B_2^{**} oder B_2^* (vgl. Schema 23) .

Die nach (75) verlaufenden Disproportionierungen über die Dimeren B_2^* oder B_2^{**} sind in Schema 26 noch einmal sterisch mit den nach (73) und (74) vorgeschlagenen Elektronenverschiebungen dargestellt*. Ob nun eine heterocyclische oder eine homolytische Ladungsverschiebung stattfindet, hängt von der Polarität des Lösungsmittels, den Substituenten am Bor oder N und von der Temperatur ab. B-Phenylreste begünstigen mit einer Stabilisierung von Radikalzuständen, so wie der erst bei erhöhter Temperatur erfolgenden Disproportionierung eine homolytische Spaltung nach (73a), wie nach (71) an der Bildung von $CH_3N=NCH_3$ bestätigt wird. Welche der Mechanismen, ob über ein Dimeres oder eine Katalyse, dabei eigentlich ablaufen, läßt sich nicht entscheiden. Bei der Disproportionierung von **5** findet man bis 140° nur eine heterolytische Spaltung, es gibt Hinweise, daß bei höheren Temperaturen ($180^\circ C$) auch radikalische Spaltungen stattfinden, die die Bildung von **35** nach (69) unterdrücken. Auch bei einem Mechanismus über eine vorausgehende Dimerisation nach (75) kann der Zusatz von Basen als Protonenüberträger im Übergangszustand beschleunigend wirken, wenn nicht gar unerläßlich sein.

3.2.6 Zur Stabilität von Fünf- und Sechsringsystemen (Zusammenfassung)

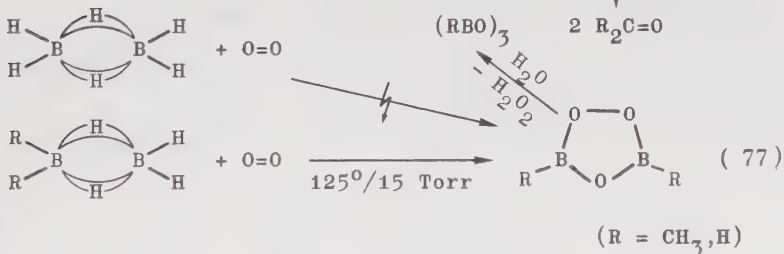
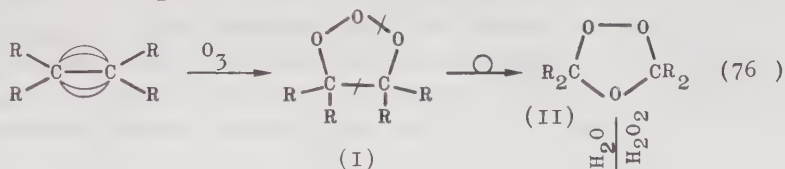
Wie zuletzt deutlich wird, ist die Tendenz der Tetrazadiborine **L** (B_2N_4) in das stabilere B_2N_3 -System **E** überzugehen so stark, daß sie selbst vor NN-Bindungsspaltungen nicht haltmacht. Die Hydrazinolyse von Borazin **H** nach Schema 11, S. 45 sowie die spontane Aminolyse von **5** nach (60), S. 106, sind weitere Beweise für die höhere Stabilität des Fünfringsystems **E** gegenüber den Sechsringsystemen **H** und **L**. Daß dieser Trend allgemein gilt, davon zeugt die Stabilität der in 3.4. S. beschriebenen B_2xyz -Hetero-Fünfringsysteme **Q, R, S, T, V, X, Y** und **Z** (vgl. Schema 5, S. 7).

*) Nach (74) über B_2^* entsteht nach Abspaltung eines B_2N_3 -Systems zunächst die intramolekular assoziierte Kette $CH_2N-NR-BR-NR-NR-BR-NR-H$ $[-bxyayyay-]$, die unter Abspaltung von "BN" ($a=y$) zu **35** ($bxyayy$) oder wahrscheinlicher unter Abspaltung von $CH_2=N-NHCH_3$ (bxy) zu **3** ($ayayy$) cyclisiert. Die Abspaltung der Dipole $a=y$ oder bxy wird durch Abfangreaktion mit **5** (ayy)₂ sehr begünstigt.

Auch in der organischen Chemie gibt es viele Beispiele, die die Stabilität von analogen Fünfringsystemen belegen können, die wir jedoch wegen der Fülle des Materials nicht aufführen.

Erwähnt sei hier nur noch die Analogie der Bildung von B_2X_3 -System E_X und ihre Stabilität im Vergleich zu den " B_2X_4 -Systemen L_X ".

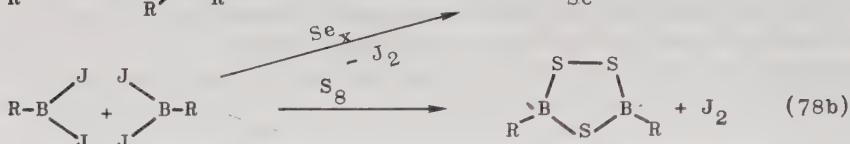
So führt z.B. die Ozonolyse von Alkenen über das "Primäradditionsprodukt" (I), vgl.(76), das unter Umlagerung der dipolaren Einheiten $R_2C^{\oplus}-O-O^{\ominus}$ und $R_2C=O$ in das stabilere Ozonid, ein 1.2.4-Trioxolan (II) übergeht. Partielle Hydrolyse führt zu den dipolaren Carbonylverbindungen $R_2C=O$ (vgl. CRIGEE¹⁹⁴).



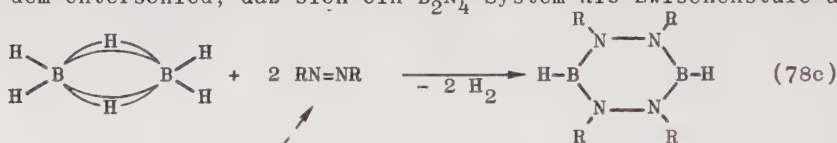
In Analogie führt die partielle Oxidation von Diboran unter dem Einfluß elektrischer Entladungen nach R.F.PORTER et al.⁹⁾ zum Ozonidartigen 1.2.4-Trioxadiborolan (77). Ebenso läßt sich nach L.BARTON⁸⁸⁾ 1.1-(CH_3)₂B₂H₄ mit O=O in der Gasphase (bis 15 Torr) bei 125°C zum 3.5-methylierten E_O -Derivat oxidieren (vgl. 3.3, Tab.10, S.175). Auch diese lassen sich bei der vorsichtigen Hydrolyse in das trimere RB=O, Boroxin (RBO)₃, abbauen.

Auch die Oxidation von Boranen nach (78a) mit Selen⁹³⁾ oder nach (78b) mit Schwefel¹³⁾ führt zu analogen 5-Ringsystemen, dem 1.2.4-Trisela-3.5-diborolan (E_{Se}) bzw. 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan (E_S) (vgl. 10, Tab.10, S.172Lit.^{91,106}).

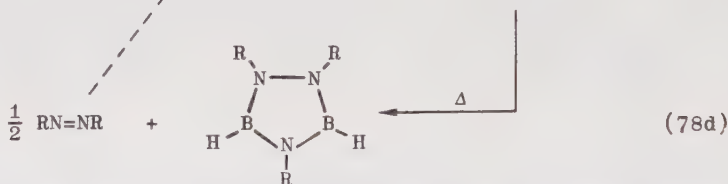
Within sollten auch die homologen 1.2.4-Triazadiborolidine (E) über eine derartige Redox-Reaktion zugänglich sein, wenn man Borane an



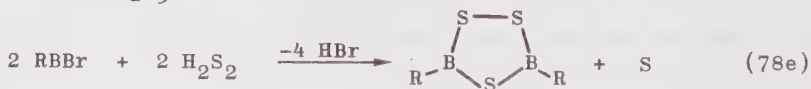
Stelle von $\text{O}=\text{O}$, S_8 und Se_x mit $\text{RN}=\text{NR}$ als Oxidationsmittel zur Reaktion bringt. So führt nach H. NÖTH⁹⁾ die Einwirkung von Diboran auf Azobenzol zu dem entsprechenden Tetrazadiborin (**L**). Da diese nach (71), S.124, bei der Thermolyse unter Ringverengung und Abspaltung von Azomethan zu Triazadiborolidinen reagieren können, läßt sich dieser Formalismus gemäß (78c und d) auch auf den Stickstoff übertragen, mit dem Unterschied, daß sich ein B_2N_4 -System als Zwischenstufe ab-



($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)



fangen läßt. Die analogen B_2O_4^- , B_2S_4^- und B_2Se_4^- -Systeme konnten jedoch nicht isoliert werden*, was für die relativ höhere Stabilität der BN-Systeme spricht. Auch durch Kondensation mit H_2S_2 nach (78c) wurde nur das B_2S_3 -System erhalten¹³⁾.



Analoge Kondensationsmethoden mit H_2O_2 , die zum $(\text{RB})_2\text{O}_3$ -System führen, sind nicht beschrieben.

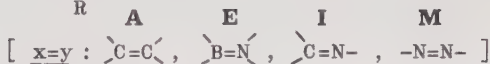
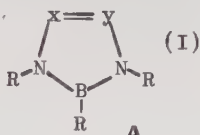
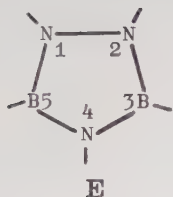
Für den Aufbau von B_2N_3 -Systemen und von Heteroabkömmlingen (B_2NXY) ist jedoch die Kondensation die Methode der Wahl, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird.

*) Die Existenz von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BSS})_2$ ⁷⁰⁾ ließ sich nicht bestätigen⁹¹⁾.

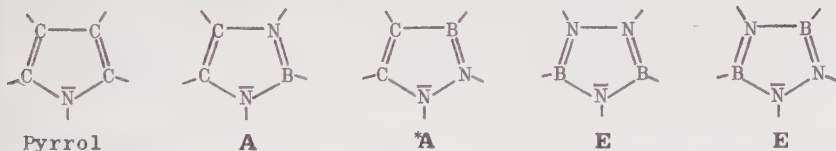
3.3 Das Triazadiborolidinsystem und verwandte Verbindungen

3.3.1 Darstellung

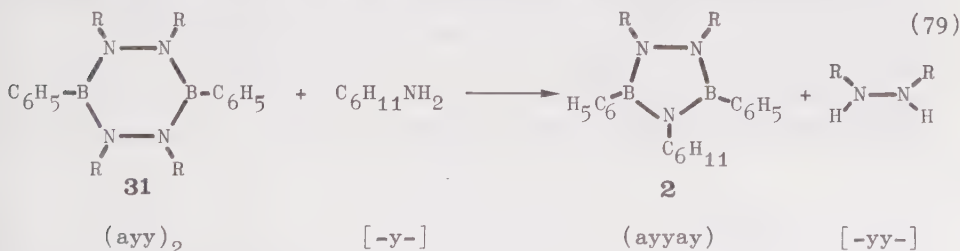
3.3.1.1 Überblick und Systematik



Unter dem Aspekt der $\text{C}=\text{C}/\text{B}=\text{N}$ -Isosterie lassen sich die Triazadiborolidine (**E**) nach Schema 1, S. 2, in die Gruppe der 6 π -Elektronen-Fünfringsysteme vom Grundtyp eines 1.3.2-"Diazaborolins" (**I**) einreihen. Neben dem Diaminoäthylen-Derivat **A** ($x=y$: $\text{C}=\text{C}$) und dem über eine BR-Brücke cyclisierten Amino-hydrazinoboran [$-\text{yayy}-$] **E** ($x=y$: $\text{B}=\text{N}$) können zu diesem Verbindungstyp auch die cyclischen Bor-Abkömmlinge der Amidrazone **I** ($x=y$: $\text{C}=\text{N}$) und der cis-Tetrazene **M** ($x=y$: $-\text{N}=\text{N}-$) gezählt werden (vgl. Schema 1, S. 2). Von der Symmetrie her gesehen ergibt sich jedoch für das B_2N_3 -System **E** über die Systeme **A** und dessen Isomeren ***A** *) hinaus eine enge Verwandtschaft zum isoelektronischen Hetero-"Aromaten" Pyrrol.



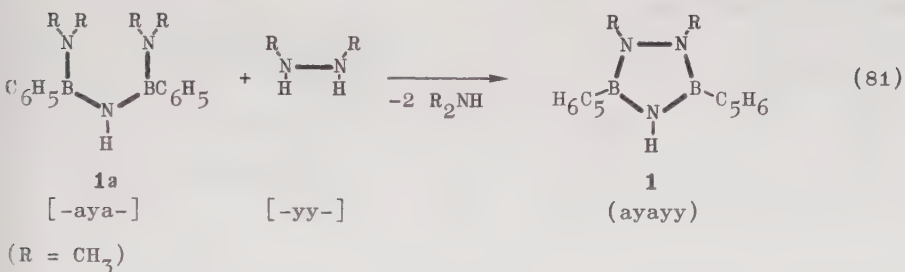
Die Synthese eines Triazadiborolidin-Derivats gelang erstmal H.NÖTH und W.REGNET⁶⁹⁾ an dem in (79) aufgeführten Beispiel.



*) Das noch unbekannte 1.2.3-Diazaborolin ***A** sollte durch Umsetzung aktivierter Acetylene mit dem B_2N_4 -System (**5**) analog (61a) zugänglich sein

3.3.1.3 Hydrazinolyse B-funktioneller Diborylamine

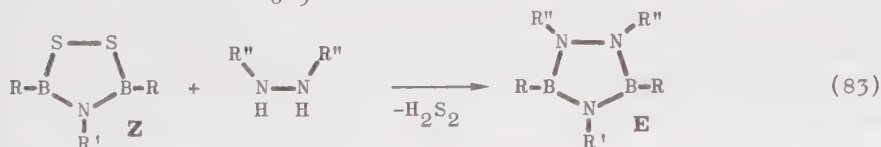
Das Triazadiborolidin **1** ist nach NIEDENZU et al.⁷⁾ durch Hydrazinolyse von Bis(dimethylamino-phenylboryl)amin **1a** darstellbar⁸⁷⁾.



Die Reaktion (81) (Methode B in Tab.6) konnte bisher zu keiner allgemeinen Darstellungsmethode für B₂N₃-Systeme erweitert werden, denn die Synthese entsprechender B-funktioneller Diborylamine (vgl. S.40)^{4,116)} ist schwierig oder nicht möglich. So sind diese Verbindungen selbst über eine partielle Aminolyse von Alkylthioboranen nach (82) nicht zugänglich (vgl. Vers.33 und S.40)



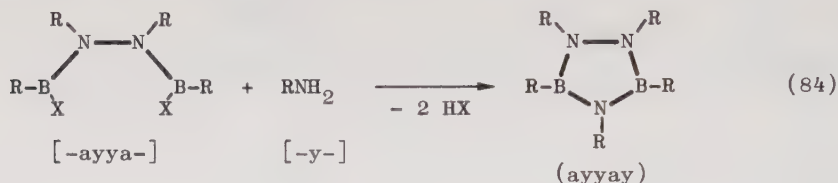
Eine Ausnahme bildet vielleicht das nach (23), S.52, erhältliche Di-thiazadiborolidin (**Z**), ein "cyclisches Diborylamin". Es reagiert mit Hydrazinen gemäß (83) zu Triazadiborolidinen. Die Darstellung von **Z**-Systemen läßt sich jedoch auch nicht verallgemeinern und ist bisher nur für R' = C₆H₅ in guten Ausbeuten möglich.



Die Hydrazinolyse von Borazinen nach (18), S.43, läßt sich ebenfalls dem Syntheseprinzip (80d) zurechnen, da man Borazine als Diborylamin-Abkömmling [-aya-yay-] auffassen kann.

3.3.1.4 Aminolyse B-funktionaler Diborylhydrazine

Um die Stufe der labilen Diborylamine zu umgehen, lag es nahe, die Aminolyse von 1.2-Diborylhydrazinen nach (84) als Alternative zu wählen. Diborylhydrazine sollten, verglichen mit Diborylaminen, thermisch stabiler (vgl. Fußnote S.54) und daher in besseren Ausbeuten isolierbar sein.



Deren Darstellung wurde bereits besprochen (S.81). Sie lassen sich nach (84) ($\text{X} = \text{SCH}_3$) glatt zu Triazadiborolidinen cyclisieren.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb.7) der Reaktionsmischung (I) $/\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (vgl. Abb. 1 (D) bzw. in Benzol Abb. 2 (b), S.80) sei zur Verdeutlichung der Reaktion (85a) nochmals dem ^{11}B -NMR-Spektrum gegenübergestellt. Andererseits wurde daher versucht, eine Isolierung des Diborylhydrazins **22** zu umgehen und das Reaktionsgemisch (I) direkt mit den Basen $\text{R}'\text{NH}_2$, H_2O und H_2S nach (85) zur Reaktion zu bringen. Denn es bestand die Chance, daß über eine schnelle Cyclisierung zu den 1.2.3.5-Diazadibora-Fünfringsystemen (**E**, **Q** und **Z**) nach (85a) eine Gleichgewichtsverschiebung erfolgt, die eine konkurrierende Bildung der $(\text{RB-x})_3$ -Systeme nach (85b) verhindern würde. Dennoch war es überraschend wie glatt sich die Fünfringbildung nach Zugabe der Basen zum Thiadiazadiborolidin nach diesem Verfahren vollzog. Abb.7 verdeutlicht dies am Beispiel der Reaktionen von CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$. Diese Methode (A, in Tab.6) ist als "Eintopf"-Verfahren (3.3.1.5) der Zweistufenreaktion über das "Diborylamin" nach (81) bzw. über das "Diborylhydrazin" nach (84) überlegen. Neben **Z** soll das nach (85) mit H_2S zugängliche R^* als "cyclisches Diborylhydrazin" erwähnt werden, das man ebenfalls für die Darstellung von Triazadiborolidinen nach (84a) (Methode C in Tab.6) einsetzen kann.

*) R ist auch aus $(\text{RB})_2\text{S}_3$ und Hydrazinen zugänglich, so daß sich auch ein "Eintopfverfahren", ausgehend von $(\text{RB})_2\text{S}_3$ denken läßt (vgl. auch (13), S.35).

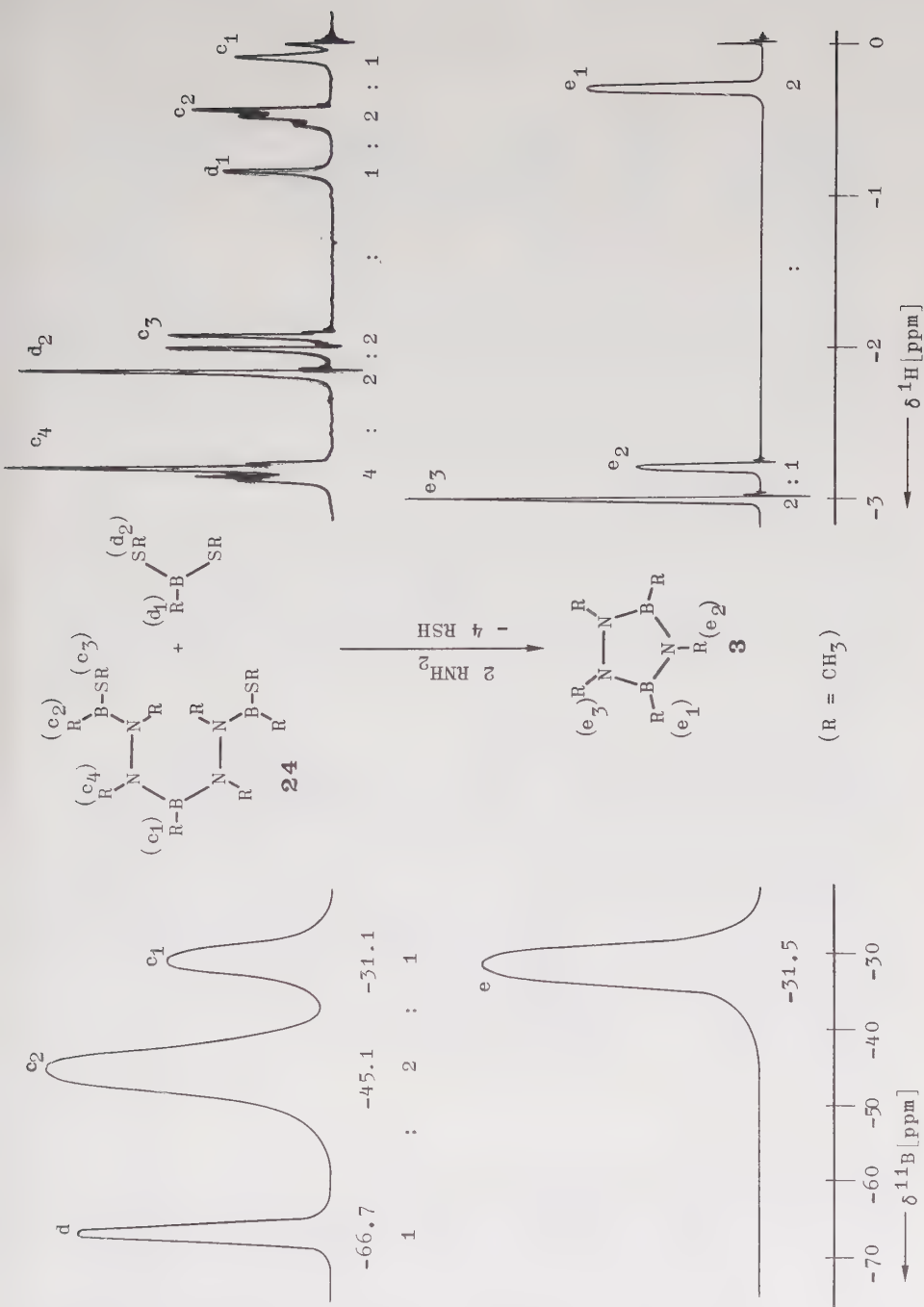
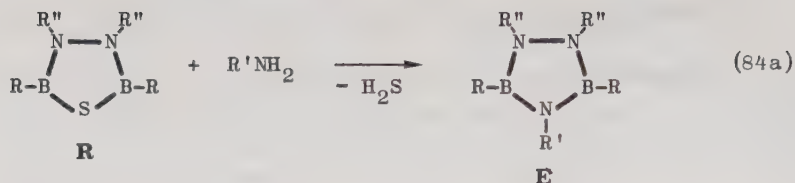


Abb. 7 NMR-spektroskopischer Verlauf der Reaktion (85) für 3



Als B-funktionelles Diborylhydrazin läßt sich formal auch das Tetraza-diborin **L** auffassen, das nach (60), S.106, mit prim.Aminen - teil-weise spontan - unter Hydrazin-Eliminierung **E** liefert (vgl.Vers.39ff)

3.3.1.5 Cyclokondensation durch Ko-Aminolyse-Hydrazinolyse von Alkylthioboranen

Die Vorteile eines "Eintopfverfahrens" nach (85a) liegen in seiner präparativen Einfachheit und Variabilität zugleich; sie wurde daher bevorzugt (vgl.A in Tab.6,S.167) zur Darstellung symmetrischer B-substituierter 1,3-"Diborolidine" durch verschiedene Kombinationen der Basen RNH-NHR , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, RNH-NH_2 , RNH-OH , RNH_2 , NH_3 , H_2O und H_2S eingesetzt.

Der Versuchsablauf konnte in vielen Fällen variabel gestaltet werden:

- Die unter Kühlen* (exotherme Reaktion) hergestellte Reaktionsmischung** (I) aus 2 äquivalenten Teilen Alkylthioboran und einem Teil der bifunktionellen Base [-yy-] (dies gilt insbesondere für $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2/\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ und andere symmetrische Hydrazine) in Äther oder Benzol läßt sich nach Vertreiben des entstandenen Mercaptans entweder sofort oder auch nach längerem Aufbewahren zu gegebener Zeit mit einer ringschließenden Base [-x-] zur Reaktion bringen. Dabei ist je nach Reaktivität und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Base auch Kochen am Rückfluß erforderlich.
- Die Zugabe der Base [-x-] kann jedoch auch direkt nach der Zugabe des Hydrazins noch in der Kälte (-40° bis -60°) oder
- gleichzeitig in einer Lösung mit dem Hydrazin (1:1) zum vorgelegten $\text{RB}(\text{SR})_2$ erfolgen.

*)Kühlen ist zunächst erforderlich, da die Bildung der Additions-Stufe exotherm verlaufen kann. Gasförmige Basen wie CH_3NH_2 , NH_3 und H_2S werden daher am besten unter Rühren in das gekühlte Reaktionsgemisch einkondensiert oder als gesättigte Lösungen zugetropft, was jedoch nur im mmol-Maßstab praktikabel ist.

) Die Herstellung des Reaktionsgemisches von **24/ $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ aus Tetrazadiborin (**5**) bietet keine Alternative, da die vorsichtige Isolierung des instabilen und über längere Zeit nicht haltbaren **5** erforderlich macht.

Allerdings führt das "Eintopfverfahren" nicht in allen Fällen zu befriedigenden Ausbeuten an Triazadiborolidinen (Tab.6, Methode A).

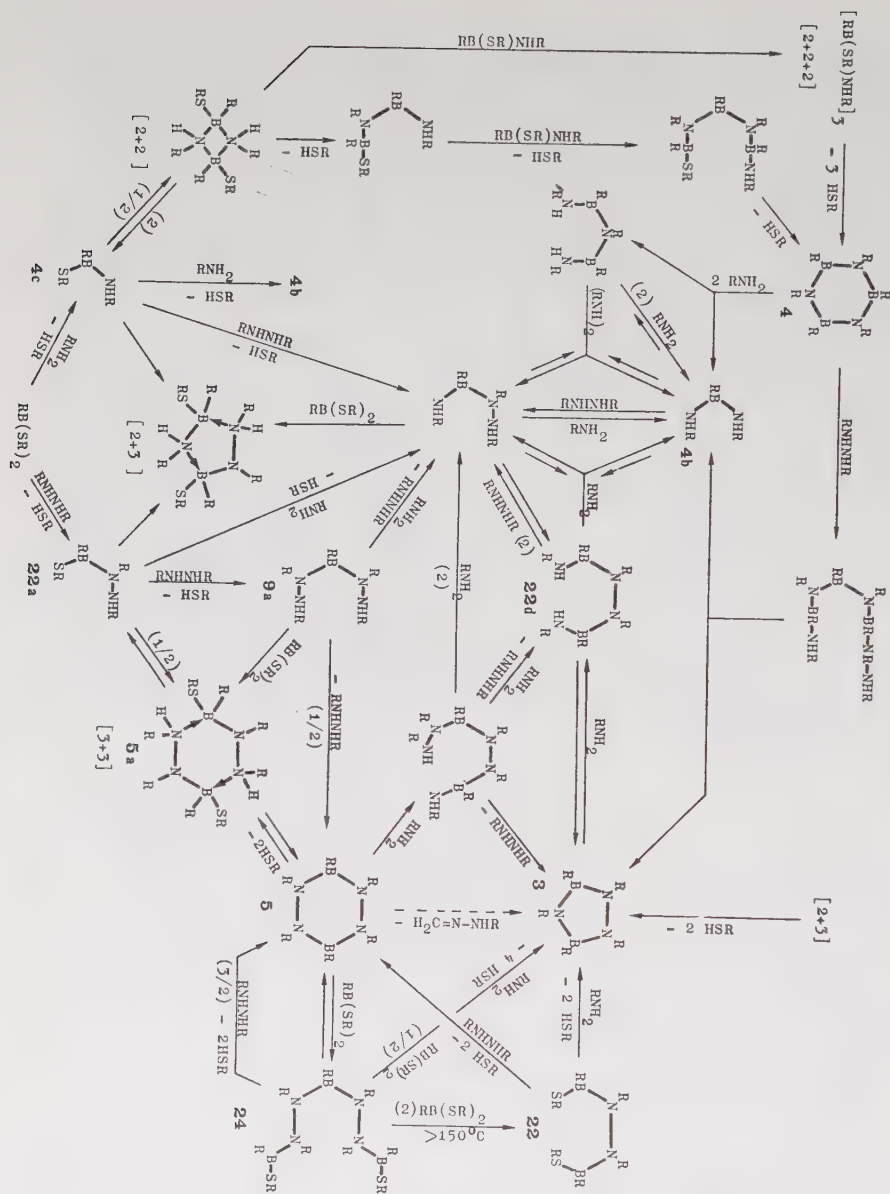
- 1) So entsteht bei der Darstellung von Tetramethyl-triazadiborolidin (**37**) mit NH_3 gemäß (85) in manchen Fällen bis zu 10% Trimethylborazin (**4a**), das sich als schwach flüchtigere Komponente bei vorsichtiger Destillation im Vorlauf abtrennen läßt, während im Rückstand **5** anfällt. Hingegen war bei der analogen Umsetzung mit CH_3NH_2 , $\text{CH}_2\text{NH-NHCH}_3$ und $2 \text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ zu **3** eine Bildung von Hexamethylborazin (**4**) nie zu beobachten. Diese kann in Übereinstimmung mit der Produktverteilung nach (23), S.52, gesehen werden, nach der reaktivere Basen $[-x-]$ im stärkeren Maße Sechsringsysteme $(\text{ax})_3 \text{H}_x$ liefern. Ihr Nachweis (z.B. **4a**) setzt jedoch voraus, daß diese nicht gemäß (85c) mit Tetrazadiborin (**5a**) im nachhinein zu Fünfringsystemen abreagieren, wie wir es bei der Darstellung des Oxadiazadiborolidins (**66**) mit dem stark basischen H_2O annehmen müssen, da das möglicherweise bevorzugt entstehende Trimethylboroxin (**16**) mit vorhandenem **5** gemäß (85_{c2}) unter RBO/RBNRNR -Dipolaustausch spontan zu **66** komproportioniert (Vers.89). Ebenso läßt sich bei der Darstellung von Thiadiazadiborolidin (**23**) kein Borthiin nachweisen, zumal auf Grund der milden Reaktivität von H_2S mit dessen Bildung gar nicht erst zu rechnen ist (vgl.Vers.88, 58, Abb. 5 u. (63), S.112). Mit dem Nachweis von **4a** ist somit in Übereinstimmung mit (64), S.114, eine Reaktion nach (85_{c1}) auszuschließen.
- 2) Die zweite Möglichkeit, die zu einer Beeinträchtigung der Fünfringbildung nach (85a) führen kann, ergibt sich aus einer Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts (85_{d1}) zu Gunsten eines stabilen Tetrazadiborins wie im Fall des B-Phenyl-Derivats **31** (vgl. (49), S.86), so daß bei Zugabe von $\text{R}''\text{NH}_2$ die Borazinbildung im Vergleich zur konkurrierenden Spaltung von **31** zu **47** analog (60), S.106 dominiert. Dies bedingt schließlich die relativ geringe Ausbeute (10%) an **47** * im Vers. 10 neben einer beträchtlichen Menge Ausgangsprodukt **31** und Borazin **18**.

*) Die Ausbeute an **47** läßt sich möglicherweise verbessern, wenn die übliche Reihenfolge der Zugabe von $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ und CH_3NH_2 vertauscht wird und die Hydrazinzugabe erfolgt, bevor die Borazinbildung einsetzt (0°C). Andererseits behält die in umgekehrter Weise für $\text{CH}_3\text{-B}$ -Derivate weniger geeignete Methode (B) nach (81) für die Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}$ -Derivaten seine Berechtigung, so daß sich beide Verfahren (A und B in Tab.6) ergänzen müssen.

- 3) Des weiteren können bei Zugabe von prim. Aminen in Konkurrenz zur Fünfringbildung auch kinetisch stabilisierte Zwischenstufen wie $RB(SR)NHR'$ entstehen, die bevorzugt zu den noch stabileren Bisaminoboranen $(RB(NHR'))_2$ weiterreagieren. Dies gilt insbesondere für sperrige Amine wie $i-C_3H_7NH_2$, $t-C_4H_9NH_2$ oder auch für $(CH_3)_2N-NH_2$ wie im Versuch 16 gezeigt und führt zu einer merklichen Ausbeuteverminderung, vgl. **42** und **25** in Tab.6b und 6c, S.167. Dazu kommt es im Gegensatz zu 1) und 2) zu einer Verschiebung der ursprünglichen Stöchiometrie, so daß neben dem Bisaminoboran **9** zusätzlich $CH_3B(SCH_3)_2$ bzw. **24** anfällt.
- 4) Als letztes sei die Möglichkeit der Bildung höher molekularer Reaktionsprodukte in Konkurrenz zu (85a) erwähnt, die bei Einsatz polyfunktioneller Hydrazine wie $RNH-NH_2$, N_2H_4 einerseits und Boranewie $B(SR)_3$ andererseits eintreten kann. Dies äußert sich z.B. an den geringen Ausbeuten von **38** und **39** (Tab.6a) **26** und **6** (Tab.6c) sowie **49** (Tab. 7b) und einer "Nullausbeute" von **26a** nach (37) und von **40a** in Versuch 6. Dabei treten entweder Viskose, Destillationsrückstände oder unlösliche, farblose, feste Rückstände auf, deren Zusammensetzung im einzelnen nicht untersucht wurde. Auch die Umsetzung von $B(SR)_3$ mit $CH_3NH-NHCH_3$ und CH_3NH_2 führt zu einer Ausbeuteminderung des Triazadiborolidins **50** (Tab.6d) durch nichtflüchtige Produkte.

3.3.1.6 Weitere Darstellungsmethoden von Triazadiborolidinen

Bildungsmöglichkeiten von Triazadiborolidinen sind in Schema 27 zusammengefaßt (vgl. auch Schema 11, S.45 sowie Schema 15, S.61 zur Borazinbildung und Schema 20, S.99 zur Tetrazadiborinbildung). Das bevorzugte Entstehen des B_2N_3 -Systems läßt sich mit der schnelleren Bildung eines 2+3-Addukts im Vergleich zu einem 3+3- oder 2+2- bzw. 2+2+2-Addukts interpretieren. Die wichtigste Konkurrenz resultiert aus der Bildung des Bisaminoborans (vgl. (17f), S.4). Aber selbst bei einem dreifachen Überschuß von CH_3NH_2 liegt nur ein geringer Teil als $RB(NHR)_2$ **4b** vor. Daraus folgt, kinetische Hemmungen ausgeschlossen, daß Triazadiborolidine unabhängig vom Molverhältnis $RNH_2 : RNH-NHR : RB(SR)_2$ entstehen, ohne daß sie mit der überschüssigen Komponente weiterreagieren, wenn man (17f) vernachlässigt. Hiervon ausgehend sollten sich folgende Darstellungsmethoden realisieren lassen:

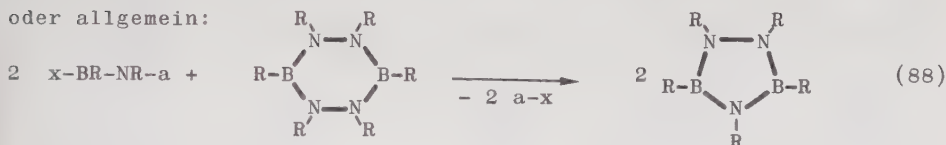


Schema 27

Zum Reaktionsverlauf der Bildung von Triazadiborilidene **3**



oder allgemein:



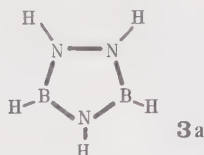
[x/a vgl. S.12]

Nach (88) sollten B-unsymmetrisch substituierte Triazadiborolidine zugänglich sein. Ferner soll die Bildung von Triazadiborolidinen durch thermische Zersetzung der Tetrazadiborine nach (66), S.119, und (71), S.124, nicht unerwähnt bleiben.

3.3.2 Isolierung und Eigenschaften bestimmter Derivate

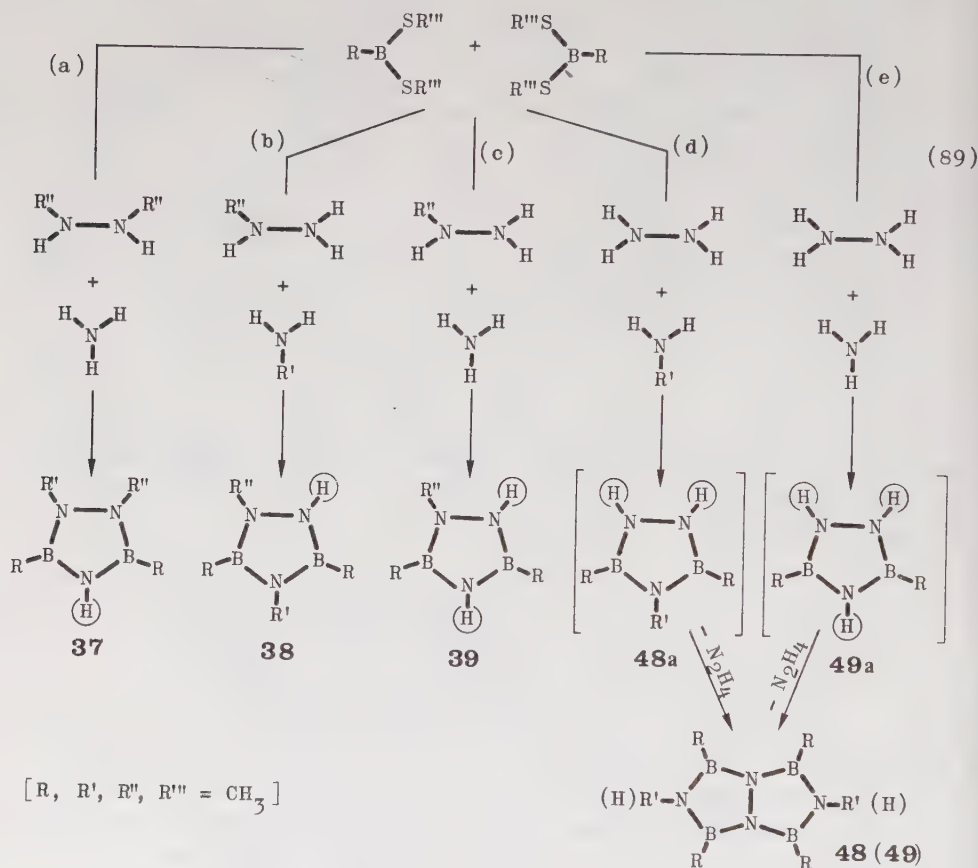
3.3.2.1 Penta-, Tetra- und Trimethyl-triazadiborolidin (Versuche zur Isolierung des Grundkörpers)

Ausgehend von den nach (85) mit 1.2-disubstituierten Hydrazinen ($\text{R}''\text{NH-NHR}''$) und prim. Aminen ($\text{R}'\text{NH}_2$) zugänglichen symmetrischen Pentaorganyl-triazadiborolidinen (vgl. **3**, **41**, **42**, **44**, **45**, **46** und **47** Tab.6) war unser Ziel, die Isolierung des Grundkörpers **3a** :



Dazu wurden (89) sukzessive weniger substituierte Basen NH_3 , $\text{R}''\text{NH-NH}_2$ und N_2H_4 und schließlich nach (90) auch Bisalkylthioborane $\text{HB}(\text{SR}''')_2$

eingesetzt, um zunächst schrittweise dem System **3a** näherzukommen. Es gelang jedoch nicht, Triazadiborolidine mit mehr als zwei Wasserstoffresten zu isolieren.

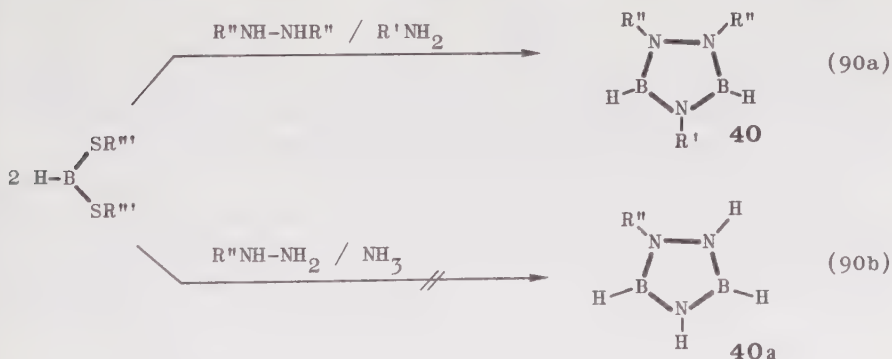


So führt die (85)-analoge Umsetzung mit NH₃ gemäß (89a) zu 4-H-Derivaten (**37**, vgl. auch **43**, Tab. 6b). Die Isolierung des 1-H-Derivats **38** gelingt hingegen durch Einsatz von Monomethylhydrazin, während man zu den 1,4-H₂-Derivaten **39** gemäß (89c) gelangt, wenn man sowohl NH₃ wie R''NH-NH₂ zur Kondensation bringt. Die bei Verwendung von Hydrazin N₂H₄ gemäß (89d,e) zu erwartenden 1,2-H₂- bzw. 1,2,4-H₃-Derivaten **48a** und **49a** ließen sich jedoch nicht isolieren, es konnten vielmehr nur die unter N₂H₄-Eliminierung kondensierten bicyclischen Systeme **48** und **49** gefaßt werden. Daneben entstanden unlösliche und

nichtflüchtige und glasartige Rückstände. Mit den 1.3.5.7-Tetraza-2.4.6.8-tetrabora-bicyclo[3.3.0.]-octanen **48** und **49** waren erstmals tetraborylierte Hydrazin-Abkömmlinge entstanden; dies ist umso erstaunlicher als deren Bildung spontan erfolgt, obwohl eine besondere Stabilität für das 8π -System nach der Hückel-Regel gar nicht zu erwarten ist. Die bislang unerklärliche Bildungstendenz derartig kondensierter Ringsysteme findet jedoch Parallelen in der Bildung des 3.7-Dithia-Homologen **30** nach (101), S.163, sowie des 2.4.6.8-Tetra-sila-Homologen **81**¹²⁾ (Vers.80) anstelle der ebenfalls nicht faßbaren 1.2- H_2 -Fünfring-Homologen.

Aber auch die Darstellung der übrigen Wasserstoff-substituierten Tri-azadiborolidine verläuft nicht so glatt wie es bei den peralkylierten Derivaten der Fall ist. So ist bei den Umsetzungen mit NH_3 in geringem Maße immer mit der Bildung von $(RBNH)_3$ zu rechnen, während bei den Reaktionen mit CH_3NH-NH_2 in Konkurrenz zu (89b) und (89c) die Bildung von **6** nach (37) auftritt (vgl.S.73/74).

Die Darstellung von 3.5- H_2 -Triazadiborolidinen(**40**)* gelang über das Bis(äthylthio)boran $HB(SC_2H_5)_2$ nach (90a), jedoch konnte wegen dessen leichter Disproportionierung in $(H_2BSC_2H_5)_3$ und $B(SC_2H_5)_3$ keine optimale Ausbeute erzielt werden. Der Versuch, das 1.3.4.5- H_4 -Derivat **40a** gemäß (90b) darzustellen, scheiterte sogar gänzlich (vgl.Vers.6)



*) Borwasserstoffderivate wie **40** lassen sich auch aus den über die Bormercapto-Derivate (**50**) zugänglichen Chlor-Derivate durch Umsetzung mit Hydriden erzeugen^{2a)}.

3.3.2.1.2 Physikalische Eigenschaften (Tab. 6a)

Entsprechend einer Abnahme ihrer Molekulargewichte nimmt die Flüchtigkeit der methylierten Triazadiborolidine mit steigender Wasserstoffsubstitution zu. Die isolierten Derivate **3**, **37**, **38**, **39**, und **40** lassen sich zunächst als wasserklare Flüssigkeiten destillieren, in der kondensierten Phase zeigt sich jedoch bei den NH-Derivaten eine stärkere Neigung zu Assoziationen, die sich z.B. bei **38** und **39** an einer allmählichen Trübung unter Abscheidung nadelförmiger Kristallite zu erkennen gibt, während das flüssige **37** sehr schnell zu einem verfilzten Festprodukt vom Fp. 37°C durchkristallisiert. Dies deutet verglichen mit den peralkylierten Derivaten auf eine günstigere intermolekulare BN-Koordination oder aber auf die Ausbildung von NH..N-Brücken hin. Für eine Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen können auch die NH-Valenzschwingungen mit je zwei Banden, einer relativ scharfen und einer nach niedrigeren Wellenzahlen abgesetzten, verbreiterten Bande (vgl. Abb. 8) einen Hinweis geben.

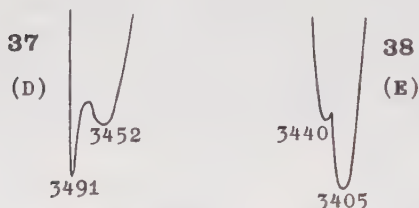


Abb. 8

NH-Valenzschwingungen
von Triazadiborolidinen,
Angabe in $[\text{cm}^{-1}]$.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für ein Proton in 1-Stellung an der Hydrizinbrücke (E) ein relativ scharfes Resonanzsignal mit $h1/2 = 15 \text{ Hz}$ bei -5.3 ppm . Damit unterscheidet sich E grundsätzlich von einer Proton in 4-Stellung an der Iminobrücke (D), das ein mindestens doppelt so breites, hochfeldverschobenes Signal bei -4.6 ppm liefert (vgl. Abb. 9, S. 150). In Übereinstimmung mit der umgekehrt für D gefundenen schärferen und kurzweilig verschobenen NH-Valenzschwingungsbande bei 3491 cm^{-1} gibt sich darin die auch induktiv zu erwartende höhere Acidität von E zu erkennen (vgl. **37**, **38**, **39**, **6** und **7**). Des weiteren findet man in der ätherischen Reaktionslösung von **38** verglichen mit der Reinsubstanz eine Tieffeldverschiebung für E um -0.3 ppm , die bei Temperaturerniedrigung auf -60°C noch bis um -1 ppm anwächst und dabei schließlich nur noch eine Halbwertsbreite ($h1/2$) von 2 Hz aufweist. Der NH-Signaldrift in anderen Lösungsmitteln ist nicht so signifikant und liegt zwischen $+0.1$ und maxi-

mal +0.3 ppm ($\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_6$), wobei sich jedoch $h_{1/2}$ nicht wesentlich verändert. Analoge Effekte ließen sich für D nicht nachweisen, zumal das NH-Signal in den meisten verdünnten Lösungen so breit wird, daß es sich nicht mehr eindeutig identifizieren läßt. Für die Breite eines NH-Signals werden im allgemeinen ^{14}N -Quadropol-Relaxations-Effekte verantwortlich gemacht; mit steigender Acidität und Austauschgeschwindigkeit werden die NH-Signale jedoch wieder schärfer, so daß man für E stärkere Wasserstoffbrückenbindungen annehmen muß.

Eine wichtige Rolle für das physikalische und chemische Verhalten der Triazadiborolidine sollte jedoch auch die unterschiedliche Molekülsymmetrie (vgl. **37** und **38**) und das daraus resultierende Gesamtdipolmoment bezüglich der betrachteten Bindungen spielen. In diesem Zusammenhang sei auf die gegensätzlichen Eigenschaften der beiden N-Lithium-Isomeren **51** und **60** hingewiesen.

3.3.2.2 Pentaorganyltriaxadiborolidine (Tab.6b)

Die Darstellung von Pentaorganylderivaten des Triazadiborolidinsystems (**E**) läßt sich durch Kombination verschiedener Bis(methylthio)organylborene $\text{RB}(\text{SR}''')_2$ mit 1.2-Bisorganylhydrazinen $\text{R}''\text{NH-NHR}''$ und prim. Aminen $\text{R}'\text{NH}_2$ gemäß (85) leicht variieren. Mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R, R' und R'' sowie mit abnehmender Basizität von $[-y-]$ und $[-yy-]$ bzw. Acidität von $[-a-]$ - z.B. bei Phenylsubstitution - nimmt allerdings die Stabilität intermediär auftretender Ketten zu, so daß für eine bessere Ausbeute an Ringsystemen höheres oder längeres Erhitzen erforderlich ist (vgl. Vers.9 und 10*). Die peralkylierten Derivate **41**, **42** und **3** sowie das 4-Phenylderivat **46** stellen farblose, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten dar. Mit höherer Phenylsubstitution entstehen jedoch Festprodukte mit Fp. zwischen 85° und 120°C (**42**, **44**, **45**, **47** und **48**), die sich aus Äther umkristallisieren lassen. 1.2-Diphenylderivate verfärben sich an der Luft sehr rasch gelb bis tieforange unter Bildung von Azobenzol.

3.3.2.3 4-Amino-triazadiborolidine (Tab.6c)

Die 4-Aminoderivate **25**, **26**, **6** und **7** nehmen als Isomere der Tetrazadiborine eine Sonderstellung ein. Sie entstehen analog (85), wenn als "Aminokomponente" mono- oder unsym.disubstituierte Hydrazine einge-

*) Die Darstellung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}$ -Derivate gelingt gut über die B-difunktionellen Diborylamine nach (81) Zit.7.

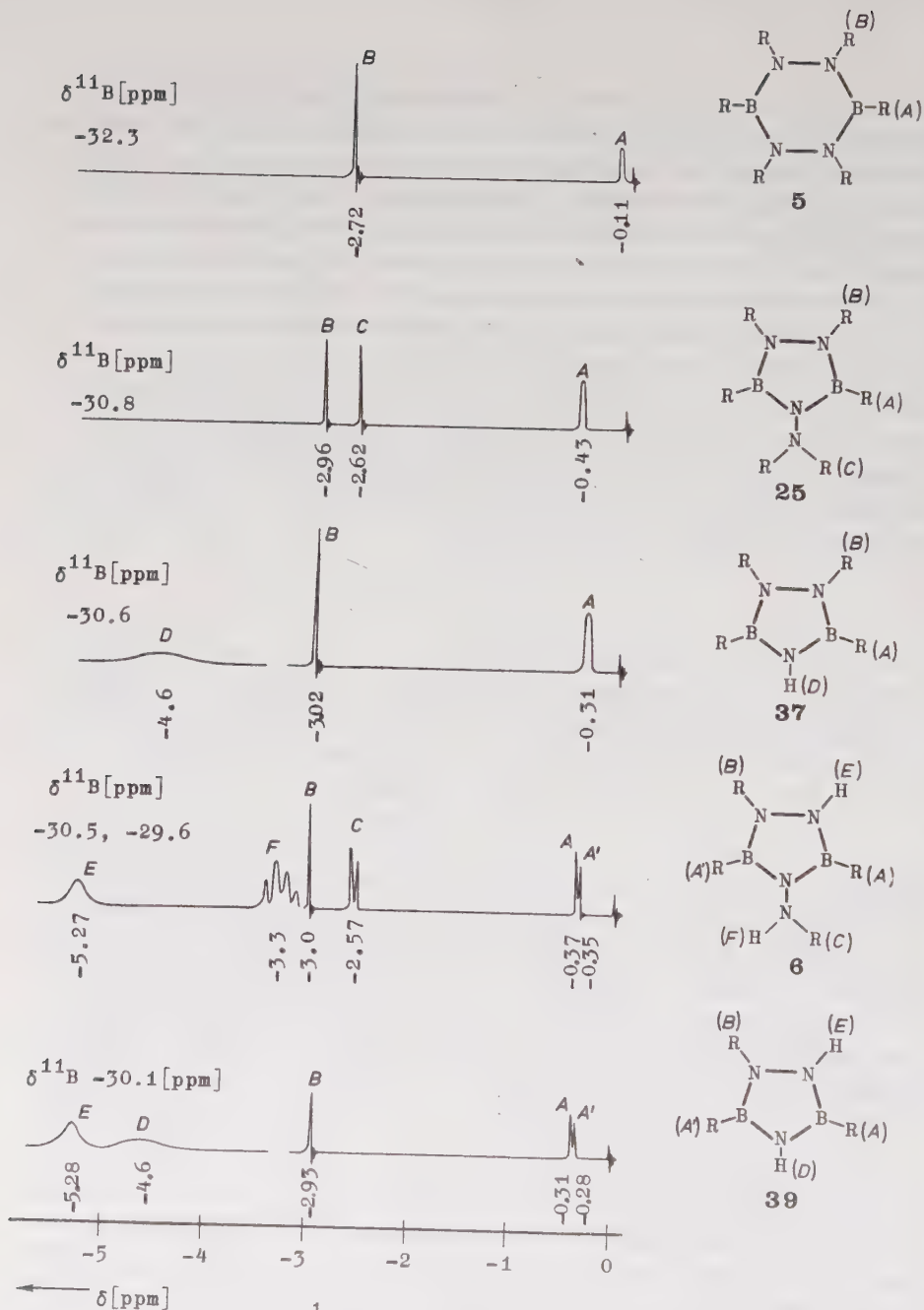


Abb. 9 ^{11}B -NMR-Spektren einiger cyclischer Hydrazinoborane 5, 25, 37, 39 zur Untermauerung der Fünf-Ringstruktur von 6

setzt werden (vgl. auch (37) bis (43), S.73). Bei der Umsetzung von Monoalkylhydrazinen mit $\text{RB}(\text{SR})_2$ wurde neben **6** (**E**) auch die Möglichkeit der Bildung von **6a** (**L**) und **6b** (**H**) diskutiert. Während es für **6b** massenspektroskopische Hinweise gibt (vgl. Vers.21) konnte **6a** in Übereinstimmung mit der für Tetrazadiborine gefundenen Instabilität (vgl. 3.2.4 und 3.2.6) nicht nachgewiesen werden. Die Fünfringstruktur der N-Monomethylamino-triazadiborolidine **6** **7** und **26**, die nach (44), S.75 auch als "Tetrazadiborine" vorliegen könnten, wird anhand eines NMR-spektroskopischen Vergleichs (s. Abb.7) durch folgende Argumente gesichert:

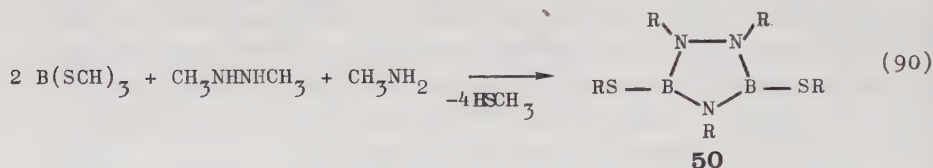
- 1) Die Lage des CH_3N -Signals von **6** (**C**) stimmt mit der von **25** überein und spricht für eine "freie" Methylaminogruppe; die CH_3N - (**B**) und die CH_3B -Signale (**A/A'**) entsprechen denen von **25**, **37** und **39**, weichen jedoch ab von **5**; Lage und Halbwertsbreite des NH -Protons (**E**) an der Hydrazinbrücke gleichen der in **39**, die des NH -Signals (**F**) den entsprechenden NH -Protonen freier Hydrazine.
- 2) Die Dublettaufspaltung von (**C**) ist nur auf eine Kopplung mit dem α -ständigen, freien NH -Proton (**F**) zurückzuführen, das seinerseits durch (**C**) in ein Quartett ($J_{\text{HNCH}} = 6.7 \text{ Hz}$) aufgespalten wird.
- 3) Die Aufspaltung von **A** und **A'** geht auf eine asymmetrische Substitution an der Hydrazinbrücke durch (**B**) und (**E**) in Übereinstimmung mit **39** zurück.
- 4) Die ^{11}B -NMR-Daten zeigen neben einer Aufspaltung der Signale bei unsymmetrischer Hydrazinsubstitution die für Fünfringsysteme beobachtete Hochfeldverschiebung gegenüber **5**.

Analog lassen sich auch die Spektren der Verbindungen **26** und **7** (vgl. Tab.20, S.212) interpretieren.

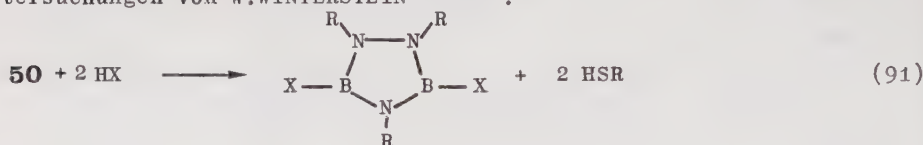
Die beschriebenen N-Amino-Derivate sind mit Ausnahme der B-Phenylverbindungen **7** im Vakuum leicht destillierbare, bis ca. 150° thermisch stabile Flüssigkeiten (vgl. Tab.6c). Durch Nebenreaktionen (34a) - (40a), S.73, vgl. auch (3) und (4), S.143, werden jedoch die Ausbeuten der N-Amino-Derivate, insbesondere von **25** und **26a**, relativ niedrig gehalten.

3.3.2.4 B-Funktionelle Derivate (Tab.6d)

Setzt man nach (85), S.142, als Borankomponente $B(SCH_3)_3$ ein, so läßt sich gemäß (90) mit $CH_3NHNHCH_3$ und CH_3NH_2 das 3.5-Bis(Methylthio)-



trimethyl-triazadiborolidin **50** isolieren, daneben jedoch auch größere Mengen höhermolekularer Verbindungen. Versetzt man **50** nach (91) mit $HOCH_3$ oder B_2H_6 , gelangt man bei Durchführung von NMR-Experimenten nicht zu eindeutigen Resultaten (vgl. jedoch weiterführende Untersuchungen von W.WINTERSTEIN^{2a,154}).



3.3.2.5 Bicyclische Fünfringsysteme (Tab.7a,7b) (Tetraborylhydrazinderivate)

N,N'-verknüpfte Tetrazadiborolidine **27** sollten gemäß (41), S.74 zugänglich sein. Weniger Nebenreaktionen versprach jedoch eine (84a)-analoge Umsetzung, d.h. eine direkte Verknüpfung von 2 Molekülen **23** mit N_2H_4 gemäß (41a). Wie in (92) skizziert, sollte dabei intermediär (vgl. die Bildung von **25** nach (38), S.73) das N-Aminoderivat **27b** gebildet werden, das erst mit einem weiteren Molekül **23** zu **27** abreagiert.

Die Bildung des Naphthalin-analogen **27**-Isomeren 12- π -Elektronensystem **27a** über das Tetrazadiborinderivat **27d** ist wenig wahrscheinlich. Die Struktur von **27** ergibt sich eindeutig aus dem PE-Spektrum. Danach handelt es sich um zwei N,N'-verknüpfte Triazadiborolidinringe (zwei 6 π -Elektronensysteme!), die orthogonal zueinander stehen. In diesem Zusammenhang interessiert die Umsetzung von **30** mit $CH_3NHNHCH_3$ (92b), die zu ähnlichen NMR-Daten führt, wie sie aus dem Rückstand von Reaktion

Laut NMR-spektroskopischer Hinweise in den weniger flüchtigen Fraktionen von **27** (Vers.14) wird **27a** möglicherweise durch eine Ringverengungsreaktion analog (66), S.119 in das stabilere Isoindol-analoge 10π -Elektronen-Hückel-System **27c** überführt.

Die hohe Bildungstendenz der bicyclischen Derivate **48** und **49** (Tab.7) gemäß (89d,e) wurde bereits auf S.146 erwähnt. Die kristallinen Verbindungen **48** und **49** sind bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften mit den homologen Borazin-Derivaten **4** und **4a** vergleichbar. Sie zeichnen sich durch besondere Hydrolyseresistenz aus.

Analog der für **30** gefundenen gewellten Struktur¹³⁷⁾ (vgl. Abb.10) kann man auch für die 8π -Elektronensysteme **48** und **49** eine nicht planare Struktur erwarten.

3.3.2.6 N-funktionelle Derivate (Tab. 8 , 9)

3.3.2.6.1 Darstellung über Metallierung von Triazadiborolidinen

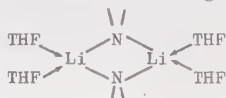
Die Lithiierung von B-Phenyl-NH-Aminoboranen wie **1** verläuft relativ glatt^{69,129)}. Hingegen ist bei der N-Metallierung entsprechender B-Methyl-substituierter Verbindungen mit Lithiumalkylen, wie schon I.GEISLER¹²⁹⁾ zeigte, die Ausbeute an lithiierten Verbindungen durch die Bildung von Alkylboraten auf 30-40% begrenzt (vgl. auch H.FUSSTETTER¹³³⁾).

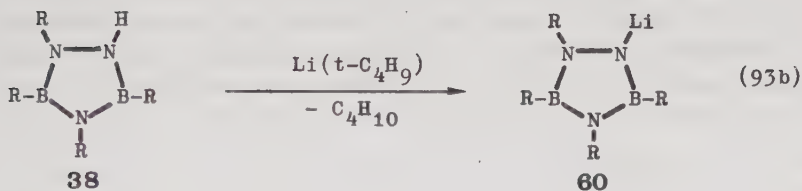
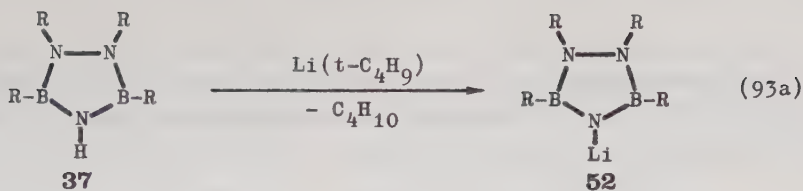
Dieser Befund wird bei der Lithiierung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NH}$ (**37**) mit LiCH_3 bzw. LiC_4H_9 in Äther bzw. THF/Hexan bestätigt (Vers. 42a,b). Nebenreaktionen wie Ringspaltungen können dabei trotz Variation der Temperatur und der Lösungsmittel nicht unter Kontrolle gebracht werden.

Der Einsatz der sperrigen und reaktiven $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$ -Gruppe als Base führt jedoch bereits bei -78°C gemäß (93a) quantitativ zu $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NLi}$ **52*** (Vers.42c).

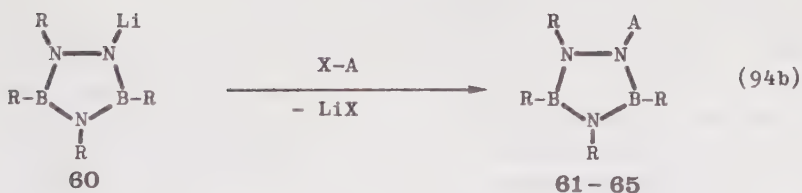
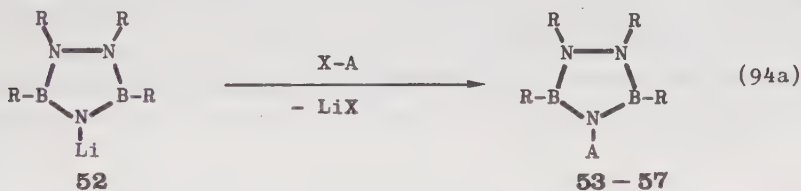
Auffallend ist, daß sich **52** in Ae. und THF/Hexan-Gemischen gut löst und erst bei -40°C in farblosen Nadeln auskristallisiert. Das unsymmetrische Isomere **60** jedoch geht selbst in siedendem THF nicht in Lösung, so daß von letzterem auch keine NMR-Daten verfügbar sind (vgl. auch das unterschiedliche Verhalten der entsprechenden NH-Derivate, S.148).

*) nach einem Vorschlag von I.GEISLER¹²⁹⁾ liegt das Li-Salz von **1** als dimeres THF-Solvat vor.





Die Metallsalze **52** und **60** eignen sich besonders gut zur Synthese zahlreicher neuer N-funktioneller Triazadiborolidine (94) (vgl. Tab. 8, 9)



= Cl, A = SiR₃, PR₂, P(NR₂)₂, B(NR₂)₂, SnR₃ etc. R = CH₃

Die Einführung des B(CH₃)₂-, R(S)(CH₃)₂- und des P(O)(CH₃)₂-Restes an **52** gelingt jedoch nicht. Ebenso gestaltet sich die Isolierung des P(CH₃)₂-Derivates schwierig.

Dies deutet darauf hin, daß Lewis-acidere Gruppen durch Koordination am nicht-lithiierten Hydrazin-Stickstoff zu Ringspaltungen und anderen Nebenreaktionen führen (vgl.Fußnote S154).

3.3.2.6.2 Physikalische Eigenschaften

Die in Tab.8 und 9 aufgeführten Verbindungen stellen mit Ausnahme des 1-Diazaborolidinyl-Derivats **55** farblose im Vakuum unzerstört destillierbare Flüssigkeiten dar. Die deutlichsten Unterscheidungsmerkmale zwischen isomeren 1- und 4-Derivaten ergeben sich aus den NMR-Daten und PE-Spektren* (vgl.S.201 und Tab.20).

Dabei führt die Substitution an der Hydrazinbrücke zu einer Aufspaltung der ^1H -Signale der dadurch magnetisch nicht mehr äquivalenten CH_3B -Gruppen und in Abhängigkeit vom (-)-M-Effekt des Substituenten zu einer Entschirmung des benachbarten Boratoms. Diese ist für die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in **64** mit $\Delta\delta = -3.8$ ppm am größten. Zu erwähnen ist die nur bei **64** und **65** zu beobachtende PNBCH-Kopplung der cis-ständigen BCH_3 -Gruppe mit $^4J_{\text{PH}} \sim 2$ Hz.

Gleiche Substituenten in 4-Stellung an der Iminobrücke führen im Mittel nur zu einer halb so großen Entschirmung der beiden benachbarten Boratome.

3.3.3 Substitution des Stickstoffs in Triazadiborolidinen durch Sauerstoff und Schwefel

3.3.3.1 1.3.4-Oxadiazadiborolidine (Tab.10e)

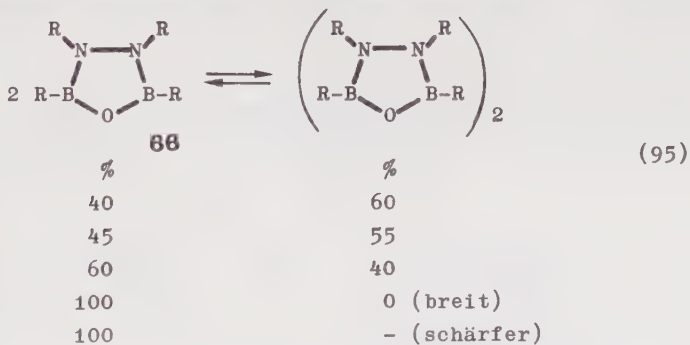
Tetramethyloxadiazadiborolidin **66**, das Primärhydrolyseprodukt der Triazadiborolidine **3**, **37** und deren N-Derivate, sowie von $(\text{RBNR})_2\text{S}$ **23**, von Tetrazadiborin **5** (59), S.104, von $\text{RB}(\text{SR})\text{NRNRB}(\text{SR})\text{R}$ **22** und $\text{RB}[\text{NRNRB}(\text{SR})\text{R}]_2$ **24** läßt sich gezielt nach (85), S.142 (Vers.56) aus $2 \text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ und H_2O darstellen (Methode A). **66** bildet sich jedoch auch gemäß $(85c_2)$ aus $(\text{CH}_3\text{BO})_3$ und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2$ **5** (Vers.90), möglicherweise auch aus **16** mit RNHNHR analog (18), S.43 unter Eliminierung von H_2O .

Das bei Raumtemperatur dimere **66** (vgl.Tab.10e) geht beim Erhitzen monomer in die Gasphase über. Dieser Sachverhalt läßt sich bei der Abtrennung des in den vorgenannten Verbindungen eventuell auftre-

*) Aufgrund der Bindungsverhältnisse sollten 1-Derivate thermodynamisch stabiler als 4-Derivate sein. Hinweise darauf ergeben sich aus den verglichen mit 4-Derivaten höheren Ausbeuten und größeren thermischen Stabilitäten der 1-Derivate.

tenden Hydrolyseproduktes ausnutzen. So wird **66** bei destillativer Aufarbeitung ab 60° fortlaufend mitgerissen, bei Kondensation in der Kälte verbleibt **66** weitgehend im Rückstand.

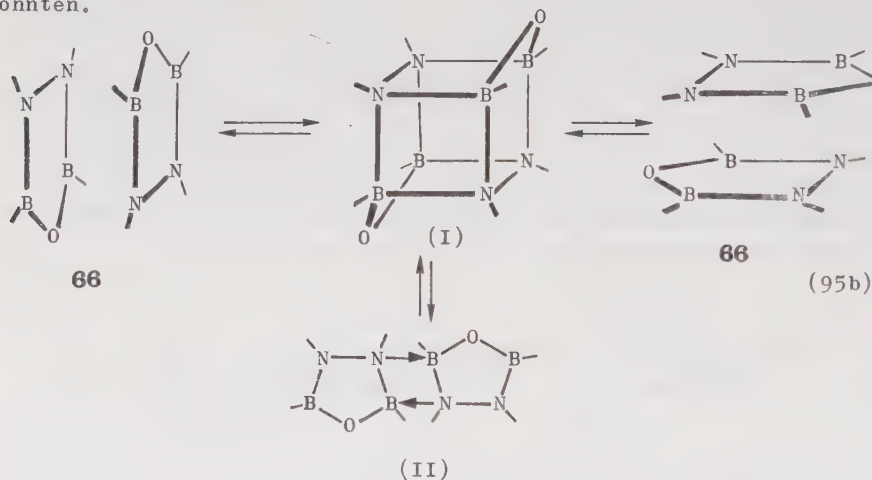
Weitere Hinweise auf die dimere Struktur von **66** ergeben sich aus dem auf Grund von NMR-Messungen in Lösung vermuteten Monomer-Dimer-Gleichgewicht. So zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln, ein Signal für das Monomere bei -31.5 ppm und für das Dimere bei -12.5 ppm, sowie ein sehr breites Signal bei -22 ppm, das Austauschvorgänge anzeigt. Im ¹H-NMR lassen sich zwei Signalgruppen, eine bei -3.04 und -0.37 ppm (1:1) für das Monomere und eine bei -2.60 und -0.10 ppm (1:1) für das Dimere beobachten. Während in sehr konzentrierten CDCl₃-Lösung das Monomer-Dimer Verhältnis 15% / 85% ausmacht, geht es mit steigender Verdünnung auf 55% / 45% zurück. In verdünnter benzolischer Lösung stellt sich ein Verhältnis von 30% / 70% und in Chlorbenzol eines von 40% / 60% ein. Wird bei der ¹H-NMR-Messung in ClC₆H₅ die Temperatur der Probe erhöht, läßt sich eine Verschiebung des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes (95) zugunsten des Monomeren beobachten. Während die Signale des Dimeren ab 70° verschwinden, liegen die beiden Signale des Monomeren stark verbreitert vor und werden erst bei weiterer Temperaturerhöhung (> 100°) wieder schärfer.



Im Massenspektrum (vgl. Abb. 48, S. 237) läßt sich mit m/e 126 nur das Monomere nachweisen.

Die Dimerisierungstendenz des 1.3.4-Oxadiazadiborolidin **66** im Vergleich zu seinem Thia- (**23**) und Aza-Homologen (**37**) läßt sich auf den (-)I-Effekt und die ungünstigen Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs in **66** zurückführen. In Analogie zu dimerisierenden Amino-

boranen sollte dabei eine BN- gegenüber einer BO-Koordination bevorzugt sein. Die Käfigstruktur (I), die bei zweifacher BN-Koordination aus zwei übereinanderliegenden Fünfringen entstehen kann (95b), wird zur Diskussion gestellt; sie steht in Einklang mit nur zwei ^1H -NMR-Signalen ($-0.10(1)$ und $-2.60(1)$ ppm), die für das Dimer beobachtet werden. Das nach Lösen eines BN-Koordinationspaares unter Aufklappen des Käfigs entstehende unsymmetrische Dimer (II), das als Intermediäres bei dem sich schnell einstellenden Monomer-Dimer-Gleichgewicht eine gewisse Rolle spielen kann, sollte jedoch vier verschiedene ^1H -NMR-Signale aufweisen, von denen allerdings zwei auch durch die Signale des Monomeren verdeckt sein könnten.



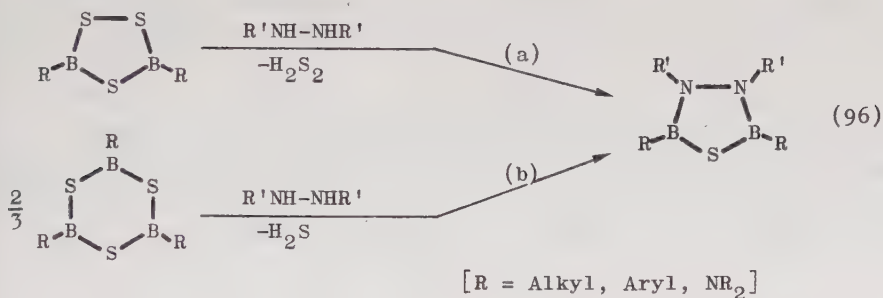
3.3.3.2 1.3.4-Thiadiazadiborolidine (Tab. 10c)

3.3.3.2.1 Tetraorganylderivate

Das Thia-Homologe **23** des Oxadiazadiborolidins **66** entsteht analog (85), S.142, mit H_2S (Methode A) aus einem **24** / $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ -Gemisch. Dabei erweist sich Benzol als das geeignete Lösungsmittel. Die entsprechende Darstellung des N-Äthyl-Derivats **67** in Äther (vgl.Tab.10c) brachte nur eine Ausbeute von 27%. Die Bildungstendenz des Ringsystems ist so groß, das CH_3SH durch das niedrigsiedendere H_2S bei der Darstellung von **23** spontan verdrängt wird.

Eine allgemeinere Darstellungsmethode mit größerer Variationsbreite

ergibt sich aus der Hydrazinolyse von cyclischen BS-Verbindungen nach (96) (Methode J)*



23 ist ebenfalls durch eine Komproportionierung von **5** und **10** analog (63), S.112 (vgl.Vers.89) erhältlich. Ausgehend vom B-Äthyl-Tetrazadiborin **33** bildet sich **23** zusammen mit dem B-Äthyl-derivat **58** auch bei der Umsetzung mit **10** gemäß (63b). Nach (63a) lassen sich auf diese Weise auch B-unsymmetrisch substituierte Derivate wie **57** darstellen (Methode K, Vers.87). Nach Versuch 88 entsteht **23** jedoch auch bei Einwirkung von **10** auf (R₂SiNRNR)₂ (**80**, R = CH₃)

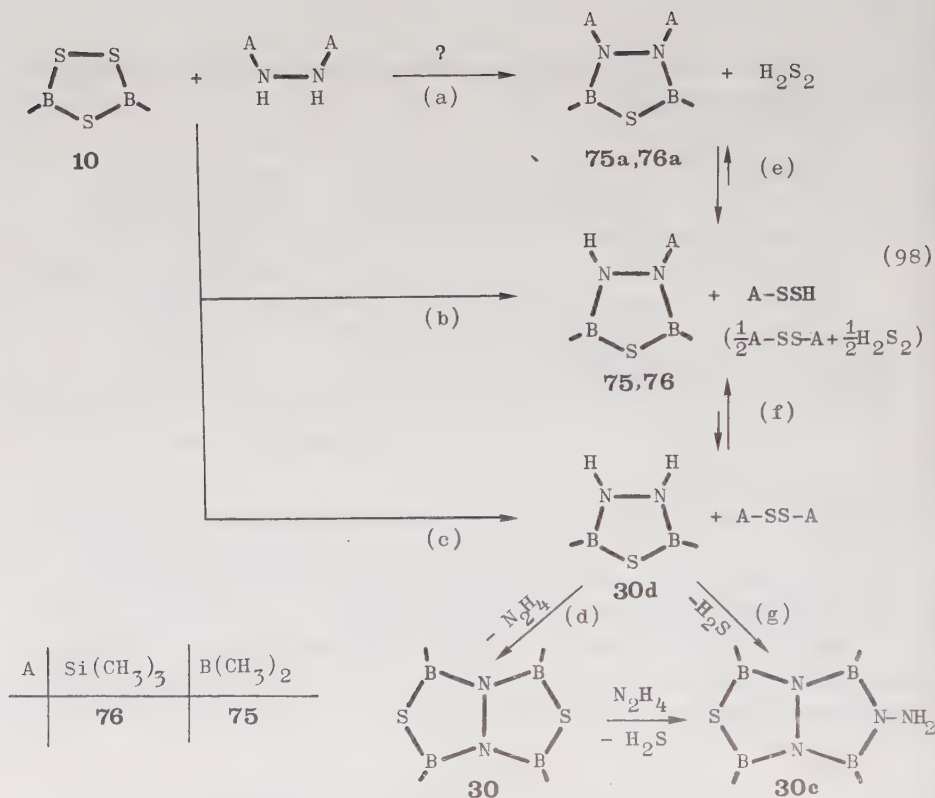
3.3.3.2 NH- und andere substituierte Thiadiazadiborolidine

Über die Methode J analog (96a) läßt sich mit CH₃NH-NH₂ aus **10** auch glatt das NH-Derivat **29** gewinnen (97).



Die Umsetzung von **10** mit N,N'-Disilyl- bzw. Diboryl-hydrazinen (A-NHNH-A) nach (98) liefert jedoch nicht nach (a) die entsprechenden N,N'-disubstituierten Derivate **75a** und **76a**. Vielmehr lassen sich nur die monosubstituierten Derivate **75** und **76** nach (b), sowie die Disulfanverbindungen ASSA isolieren. Die untergeordnete Bildung des bicyclischen Systems **30** sowie dessen Vorstufen **30d** und dessen Folgeprodukte **30c** neben Spuren an Hydrolyseprodukten (49d) und **30b** legen

*) Nach dieser Methode konnte **23** aus **10** und CH₃NH-NHCH₃ unabhängig von R. RIEGEL¹⁷⁰⁾ isoliert werden.

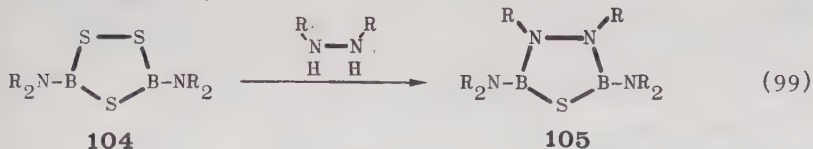


einen Reaktionsverlauf nach (98c) nahe.

Die thermodynamisch begünstigte Bildung von **75** und **76** läßt sich über die Gleichgewichte (98e,f) beschreiben. Die relative Instabilität der disubstituierten Derivate **75a** und **76a** bezüglich einer Thiolyse eines Restes A nach (98e) deutet abgesehen von einer Elektronenverarmung infolge stärkerer Beanspruchung der drei π -Elektronenpaare auf eine starke sterische Entlastung sowie zu einer besseren π -Wechselwirkung des verbleibenden Restes in **75** und **76** hin. Von Ringbildungs- und Kondensationsreaktionen her betrachtet, tritt bei der Solvolyse von **10** mit ANHNHA in Konkurrenz zur üblichen Protolyse eine Silazanspaltung (Silolyse, A = SiR_3) bzw. Borazanspaltung (Borolyse, A = BR_2) ein.

Nach (96a) lassen sich ausgehend vom $\text{R}_2\text{N-B}$ -substituierten Trithia-borolan **104** mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ glatt $\text{R}_2\text{N-B}$ -substituierte Thiadiazadiboro-

lidine **105** erhalten, die als weitere B-funktionelle Derivate von **R** dienen sollten.



Die im Gegensatz zu vergleichbaren Triazadiborolidinen höheren Siedepunkte der Thiadiazadiborolidine (vgl. **23** und **3**) können mit stärkeren intermolekularen Assoziationen interpretiert werden. Dies ergibt sich auch aus den unterschiedlichen Dipolmomenten für **23** $\mu = 3.5$ D und für **3** $\mu = 1.01$ D und für **37** $\mu = 1.45$ D.

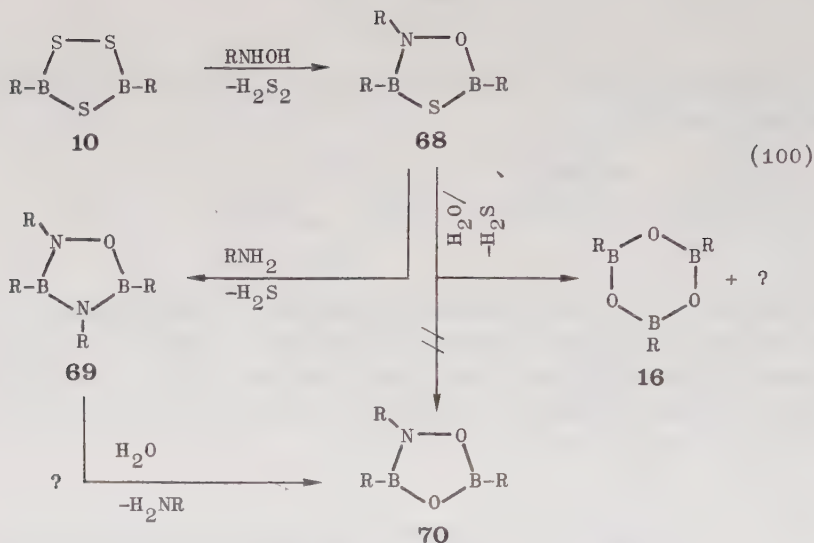
3.3.3.3 Weitere Fünfringsysteme durch Substitution der SS- oder S-Brücken in Trithiadiborolanen

3.3.3.3.1 1.2.4-Dithiaazadiborolidine (Tab.10b)

Die Bildung der Dithiaazadiborolidine aus **10** und primären Aminen nach (23) sowie die parallele Bildung von Thiaborazin-Derivaten wird in 3.1.3.2, S.52 ausführlich dargelegt. Die über eine SS-Brücke cyclisierten Diborylamin-Derivate, die sehr schnell unter leuchtender Gelbfärbung hydrolysieren, stellen präparativ wertvolle Zwischenstufen dar. Dithiaazadiborolidine sind flüchtiger als ihre entsprechenden Thiadiaza-Derivate, was auf die geringere Basizität des Stickstoffs hinweist.

3.3.3.3.2 NO-verbrückte Fünfringsysteme (Tab.10f bis h) (N-Methylhydroxylamin-Derivate)

Analog (96a) setzt sich **10** mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{OH}$ glatt zum Oxathiazadiborolidin **68** um (100). Aus **68** läßt sich mit CH_3NH_2 das zu **66** isomere 1.2.4-Oxadiazadiborolidin **69** erzeugen (99a). Der Versuch, das **69** - homologe 4-H-Derivat **69a** analog (85), S.142, direkt aus $2 \text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2 / \text{CH}_3\text{NHOH}$ mit NH_3 darzustellen, führt zur Bildung merklicher Mengen von B-Trimethylborazin **4a** (vgl. **37** unter 1, S.143), das sich von **69a** destillativ nicht entfernen ließ. Das durch CHN-Analyse in **69** nachgewiesene Hydrolyseprodukt **70** konnte jedoch durch gezielte Hydrolyse der Thia-Verbindung **68** nicht erhalten werden (vgl. Vers.63). Die Substitution von Stickstoff gegen Sauerstoff in der Hydrazinbrücke homo-

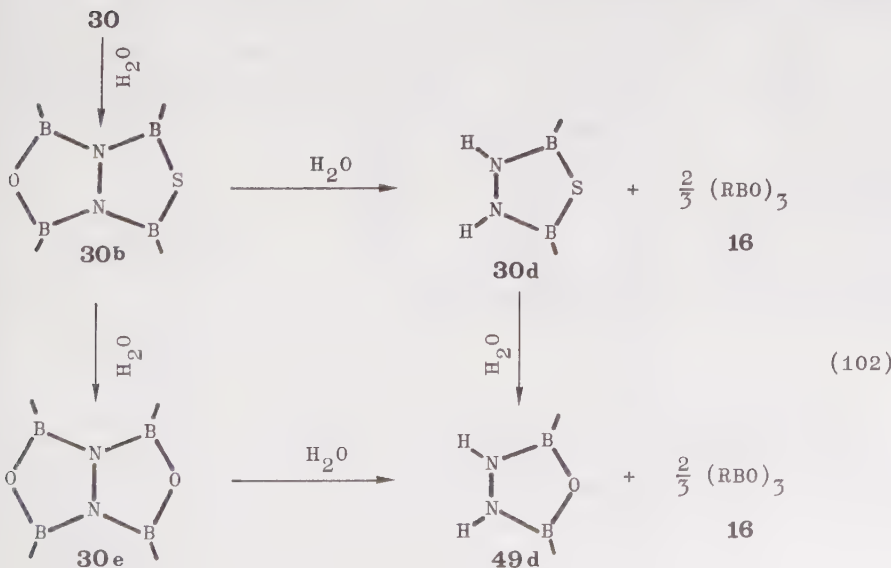
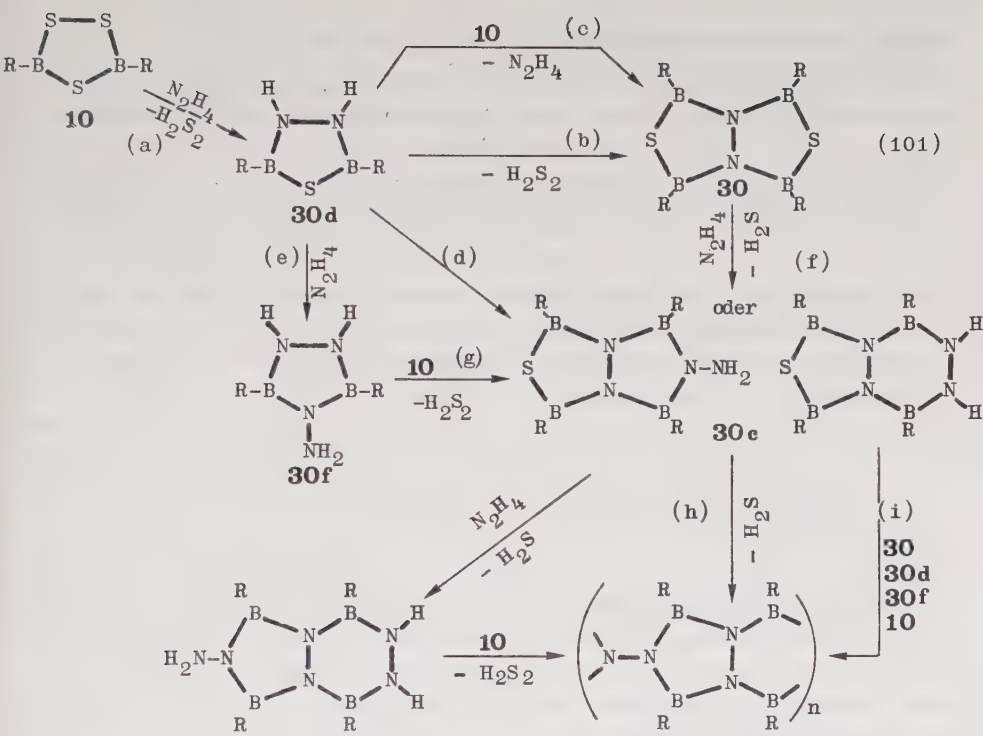


loger Fünfringsysteme bewirkt eine starke Zunahme ihrer Flüchtigkeit*. Im Gegensatz zu **66** lassen sich für das isomere **69** keine Dimerisierungstendenzen feststellen. Ein weiteres gemeinsames Charakteristikum dieser Verbindungen ist ein intensiv zwiebelartiger Geruch.

3.3.3.3 3.7.1.2-Dithiadiazatetrabora-bicyclo[3.3.0]octan

Das bei der Umsetzung von **10** mit N_2H_4 gemäß (96a) zu erwartende 3.4- H_2 -Thiadiazadiborolidin **30d** läßt sich nicht fassen (101a). Dafür kann analog **48**, **49** in 20 %iger Ausbeute das bicyclische Dithia-Derivat **30** neben höher-molekulare BN-Kondensaten und Schwefel isoliert werden. Daneben lassen sich anfangs in der RL bis zu 10% **30d** und bis zu 50% **30c** NMR-spektroskopisch nachweisen, die jedoch beim Stehen und Einengen der Reaktionslösung sowie beim Sublimieren weiterreagieren (Vers.73). **30c**, das aus **30** mit N_2H_4 (101f) oder durch Kondensation aus **30d** (101d) sowie aus einem intermediär gebildeten **30f** mit **10** nach (101g) entstehen kann, wird dabei mit sich selbst, mit **10**, **30d**, **30** oder **30f** unter H_2S -Eliminierung höhere Kondensate bilden, wie sie bei der Sublimation zurückbleiben (101h,i). Geringe Prozentanteile **30c**, die mit **30** mitsublimieren und massenspektroskopisch und NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind, lassen sich nach zweifacher Resublimation

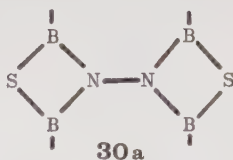
*) vgl. die Siedepunkte von $(\text{RBO})_3$ **16** (80°C) und $(\text{RB})_2\text{O}_3$ **10a**, **10b** Zit.88 und **30** (Tab.10i) für $\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$.



aus **30** entfernen. Durch Reaktion von **30c** mit **30** wird dabei auch die Ausbeute an **30** merklich gesenkt.

Die bei hydrolytischem Abbau von **30** auftretenden Verbindungen **30b**, **30e**, **49d** und **16** (102) lassen sich im Massenspektrum von **30** nachweisen.

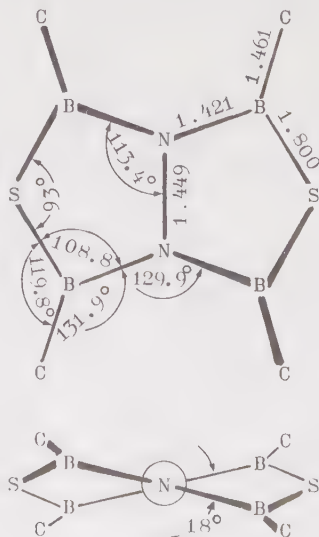
Die Fünfring-Sechsring-kondensierte Isoindol-analoge Form von **30c** sollte als bicyclisches 10π -Elektronensystem bevorzugt vorliegen, zumal auch dessen Bildung aus **30d** leichter verständlich wäre. **30** sollte theoretisch auch in einer NN'-verknüpften Vierring-Form **30a** vorliegen können. Die Strukturanalyse durch R.ULLMANN¹³⁷⁾ zeigt jedoch die angenommene kondensierte Fünfring-Form. Dabei wurde nachgewiesen,



daß das System **30** nicht planar sondern durch eine Verdrillung um die NN'-Achse (18°) eine centrosymmetrische Verwerrung aufweist (vgl. Abb. 10). Dies steht mit einer Abweichung von der $(2n+2)\pi$ -Elektronen-Hückel-Regel für ein 8π -Elektronensystem in Einklang. Erstaunlich ist dennoch die Stabilität von **30**, das mit $\delta^{14}\text{N} + 140$ ppm eine starke BN-Rückbindung aufweisen muß.

Abb. 10 ¹³⁷⁾

Struktur von
Tetramethyl-
3.7-dithia-1.5-
diaz-2.4.6.8-
tetrabora-bicyclo
[3.3.0.]oktan

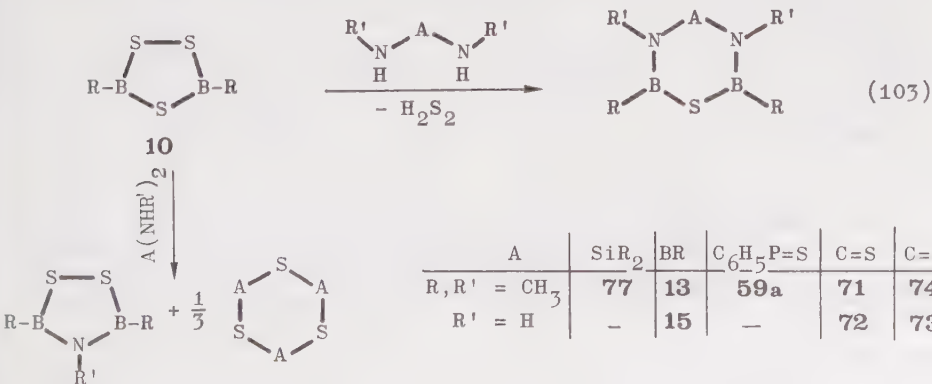


3.3.3.3.4 Die Bildung von 1.4-Di-heteroborazinen durch Kondensation von $(RB)_2S_3$ mit 1.1-Bisaminoverbindungen (Tab.11)

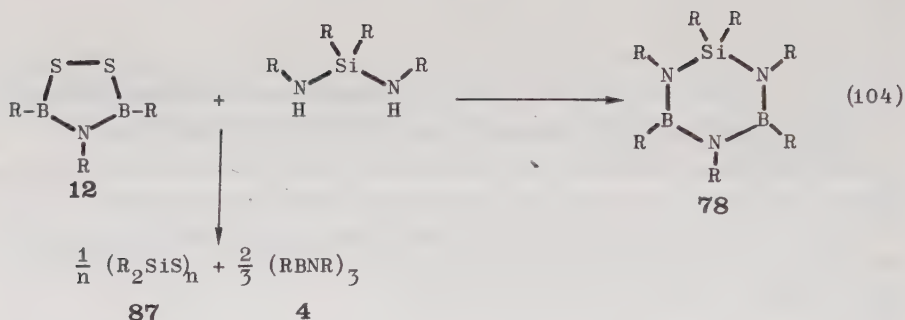
Bei der Aminolyse von Trithiadiborolanen (**10**) nach (23), S.52, entstehen unter anderem auch die Thiaborazin-Derivate **13** und **15**. Gezielter sollten derartige Verbindungen gemäß (103) zugänglich sein, wodurch sich bei einer Variation von A auch weitere Heteroatome in das "Borazin"-Gerüst einführen lassen.

In Analogie zur Hydrazinolyse von **10** mit substituierten Hydrazinen A-NH-NH-A nach (98) verläuft jedoch auch die Kondensation mit H-NR-A-NR-H nicht glatt, sondern es kommt in Konkurrenz zur einfachen Protolyse zur Spaltung von A-N-Bindungen und Bildung von A-S-Systemen.

Letztere kondensieren in der Regel zu Ringen des Typs $(A-S)_{2,3}$ oder polymeren Verbindungen weiter. Dabei können jedoch auch z.B. $A = Si(CH_3)_2$ gemischte $(A-NR)_x(A-S)_y$ -Systeme auftreten. Die zusätzliche N-Valenz, die durch eine Spaltung der A-N-Bindung in den Bisaminen zur Verfügung steht, führt zu den gleichen Produkten wie Reaktion (23) mit primären Aminen, nämlich zu Dithiazadiborolidinen **12** bzw. **14** und Thiadiazatriborinen **13** bzw. **15**, neben Borazinen und schwefelfreien A-substituierten Heteroborazinen. In einigen Fällen lassen sich auch A/BR/S/NR-gemischte Ringsysteme nachweisen. Mit zunehmender A-N-Spaltungsrate nehmen die Nebenreaktionen zu. Relativ gut verlaufen dagegen die Kondensationen mit N-methylierten Harnstoffderivaten zu **71** und **74** (vgl.Tab.11). Ebenso führen Versuche, gemäß (104) Silaborazine darzustellen weitestgehend zu Borazin (**4**) und $(R_2Si)_x$ und nur in Spuren zum gewünschten Produkt (**78**).

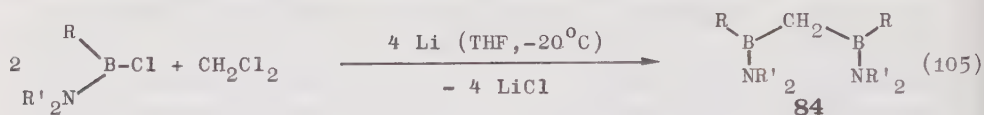


A	SiR_2	BR	$C_6H_5P=S$	C=S	C=O
R, R' = CH_3	77	13	59a	71	74
R' = H	-	15	-	72	73

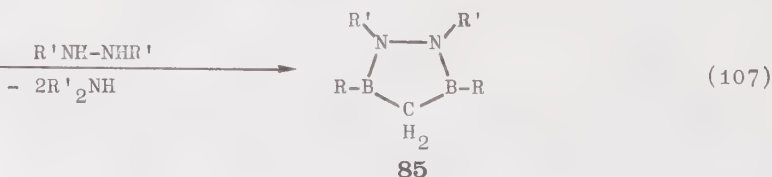
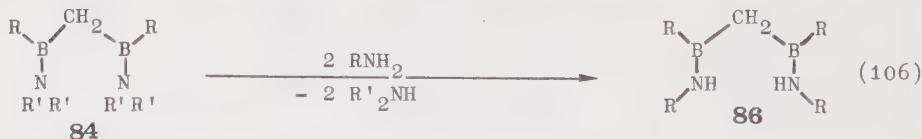


3.3.4 Darstellung von 1.2.3.5-Diazadiborolidin

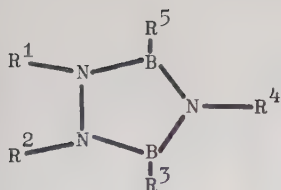
R.B.CASTLE und D.S.MATTESON¹⁶²⁾ beschreiben die reduktive Verknüpfung von $(\text{RO})_2\text{BCl}$ und $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$ mit Lithium zu $(\text{RO})_2\text{B}$ -substituierten Methan-Verbindungen. Analog läßt sich nach (105) Bis[(dimethylamino)äthylboryl]-methan (**84**) aus (Dimethylamino)äthylborchlorid und CH_2Cl_2 darstellen.



Nebenprodukte treten hauptsächlich durch THF-Spaltungsreaktionen auf, daneben wird auf Grund von NMR-Daten und Siedepunkten die Bildung von geringen Mengen der Diborverbindung **84a** und der Diborylaethanverbindung **84b** (vgl. Tab. 14, S.179) angenommen. **84**, eine farblose, oxidationsempfindliche Flüssigkeit läßt sich nach (106) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ zu **86** und mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ gemäß (107) (vgl. auch (81) S. 137) zum 1.2.3.5-Diazadiborolidin **85** umaminieren. Eine Cyclisierung der [-yacy-]-Kette **86** mit [-b-]-Spezies zu (byacy)-Ringsystemen gelang bisher nicht.



[R = C_2H_5 ; R' = CH_3]



1.2.4.3.5-Triazadiborolidine **E** Tab. 6

a)

$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^5 \\ R^3 \end{matrix}$	R^4	Nr.	$\begin{matrix} \text{Kp. (}^\circ\text{Torr)} \\ \text{ } \end{matrix}$	Fp. ($^\circ\text{C}$)	Methode $^{\alpha)}$	Ausbeute $^{\beta)}$	Versuch
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH_3	3	$\frac{74^0}{34}$	—	A	93%	1
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	37	$\frac{74^0}{60}$	37^0	A	87%	2
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	38	$\frac{77^0}{60}$	—	A	60%	3
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	39	$\frac{74^0}{85}$	—	A	59%	4
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \epsilon) \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	40	$\frac{40^0}{20}$	—	A $^{\gamma)}$	70%	5

b)

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C_2H_5	41	$\frac{85^0}{30}$	—	A	60%	7
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	42	$\frac{61^0}{3}$	—	A	52%	8
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C_6H_5	46	$\frac{74^0}{1}$	—	A	82%	9
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	43	—	—	A	70%	9

$\alpha)$ A nach (85) S.141

$\beta)$ bezogen auf $\text{RB}(\text{SR})_2$ bzw. RNHNHR

$\gamma)$ wurde auch aus der 3,5-Dichlorverbindung erhalten (2a,154)

$\epsilon)$ das entsprechende 2-Monomethyl-triazadiborolidin (**40a**) ist nach Vers. 6 nicht isolierbar.

Fortsetzung Tab.6

Triazadiborolidine				$\frac{0}{\text{C}} \text{ Torr}$	Fp. (°C)	Methode ^{α)}	Ausbeute ^{β)}	Versuch
R ¹ R ²	R ⁵ R ³	R ⁴	Nr.					
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₃	CH ₃	44	-	88°	A	65%	9
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₃	C ₆ H ₅	45	-	96°	A	48%	9
CH ₃ CH ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃	47	-	87°	A	10%	10
CH ₃ CH ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	H 7)	1	-	117°	B	73% ^{γ)}	11

c)

CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	N $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	25	$\frac{74^0}{15}$	-	A	37%	16
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	N $\begin{smallmatrix} \text{H}^{\epsilon)} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	26	$\frac{66^0}{10}$	-	A	55%	17
H CH ₃	CH ₃ CH ₃	N $\begin{smallmatrix} \text{H}^{\lambda)} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	6	$\frac{49^0}{3}$	-	A	56%	21
H CH ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	N $\begin{smallmatrix} \text{H}^{\lambda)} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	7	-	88°	A	87°	20

d)

CH ₃ CH ₃	S-CH ₃ S-CH ₃	CH ₃ ^{η)}	50	$\frac{86^0}{1.5}$	-	A	65%	15
------------------------------------	--	-------------------------------	----	--------------------	---	---	-----	----

α) A nach (85), S.141

B nach (81), S.137

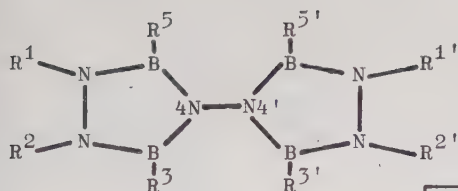
β) bezogen auf RB(SR)₂ bzw. RNHNHR

γ) bezogen auf [C₆H₅B(N(C₂H₅)₂)₂]NH

ε) Das isomere 1-H-4-Dimethyl-amino-Derivat **26a** ist nach (40) nicht isolierbar

λ) sind als Tetrazadiborin-Derivate beschrieben^{3,4)}

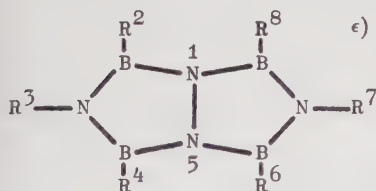
η) weitere Derivate, vgl. ^{2a)}



Tab. 7a

4,4'-Bis(1,2,4,3,5-triazadiborolidinyl)

$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^5 \\ R^3 \end{matrix}$	R^4	Nr.	$\begin{matrix} \text{Sbtp.} \\ \text{OC} \\ (\text{Torr}) \end{matrix}$	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^{a)}	Ausbeute ^{b)}	Versuch
$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - \\ 2 \end{pmatrix}$	27	$\frac{65^{\circ}}{10^{-2}}$	61°	C	48% ^{y)}	14



Tab. 7b

1,3,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetraborabicyclo-[3.3.0]octan

$\begin{matrix} R^2/R^8 \\ R^4/R^6 \end{matrix}$	R^3/R^7	Nr.	$\begin{matrix} \text{Sbtp.} \\ \text{OC} \\ (\text{Torr}) \end{matrix}$	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^{a)}	Ausbeute ^{b)}	Versuch
$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \text{H} \\ 2 \end{pmatrix}$	48	$\frac{60-80^{\circ}}{10^{-3}}$	105°	A	25%	13
$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ 2 \end{pmatrix}$	49	$\frac{100^{\circ}}{1}$	117°	A	55%	12

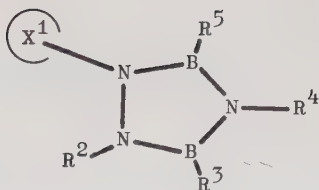
α) C nach (84a), S.140

A nach (85), S.141, bei -60°C

β) bezogen auf $\text{RB}(\text{SR})_2$

γ) bezogen auf 23

ϵ) vgl. auch 30, Tab. 10d.



Tab. 8

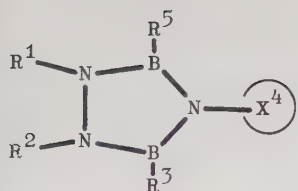
N^1 -substituierte 1.2.4.3.5-Triazadiborolidine

X^1 R^2	R^5 R^3	R^4	Nr.	$\frac{^{\circ}C}{Kp. (Torr)}$	Fp. ($^{\circ}C$)	Methode ^{a}	Ausbeute ^{b}	Versuch
Li CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	60		-	F	90%	49
$Si(CH_3)_3$ CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	61	$\frac{41^{\circ}}{0.5}$	-	G	87%	50
$Sn(CH_3)_3$ CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	62	$\frac{45^{\circ}}{10^{-3}}$	-	G	75%	51
$B[N(CH_3)_2]_2$ CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	63	$\frac{46^{\circ}}{1.5}$	-	G	70%	52
$P[N(CH_3)_2]_2$ CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	65	$\frac{59^{\circ}}{0.01}$	-	G	82%	54
$P(CH_3)_2$ CH_3	CH_3 CH_3	CH_3	64	$\frac{55^{\circ}}{0.01}$	-	G	66%	53

$a)$ F nach (93b), S. 155

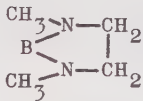
G nach (94b), S. 155

$\beta)$ bezogen auf Triazadiborolidin(**38**)



N⁴-substituierte 1.2.4.3.5-Triazadiborolidine

Tab. 9

R ¹ R ²	R ⁵ R ³	X ⁴	Nr.	Kp. ($\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr}}$)	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^(\alpha)	Ausbeute ^(\beta)	Versuch
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	Li	51	-	-	D E F	30% 35% 90%	42a 42b 42c
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	Si(CH ₃) ₂	52	$\frac{92^{\circ}}{10}$	-	G	70%	43
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	Sn(CH ₃) ₂	53	$\frac{57^{\circ}}{0.01}$	-	G	56%	44
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	B[N(CH ₃) ₂] ₂	54	$\frac{67^{\circ}}{1.2}$	-	G	74%	45
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃		55	$\frac{100^{\circ}}{0.01}$	80 ^o	G	84%	46
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	P(CH ₃) ₂ ^(\gamma)	56	$\frac{72^{\circ}}{6}$	-	G	52%	47
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	P[N(CH ₃) ₂] ₂	57	$\frac{53^{\circ}}{0.01}$	-	G	60%	48

α) D analog (93a) mit CH₃Li in Ae.

E analog (93a) mit CH₃Li in THF/C₆H₁₂

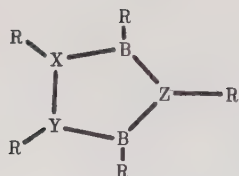
F nach (93a), S. 155

G nach (94a), S. 155

β) bezogen auf Triazadiborolidin **37**, bzw. **51**

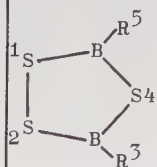
γ) Analog läßt sich das homologe AsMe₂-Derivat **56a** erhalten (vgl. Zit. 33), NMR-Daten, s. in Tab. 20 .

Tab. 10



O- und S-haltige "1,3-Diborolidine"

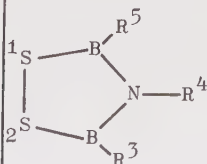
a)



1.2.4.3.5-Trithiadiborolan **E_s**

R ^x R ^y	R ^b R ^b	R ^z	Nr.	Kp. ($\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr}}$)	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^(\alpha)	Ausbeute ^(\beta)	Versuch
-	CH ₃	- 13)	10	$\frac{59^{\circ}}{5}$	-	H	90%	55
-	CH ₃	-	104	$\frac{93^{\circ}}{10^{-3}}$	107 ^o		64%	

b)

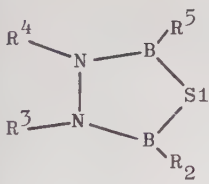


1.2.4.3.5-Dithiazadiborolidin **Z**

-	CH ₃	CH ₃	12	$\frac{82^{\circ}}{17}$	38 ^o	I	58%	64
-	CH ₃	H	14	$\frac{70^{\circ}}{21}$	-	I	6% ^(\epsilon)	65
-	CH ₃	C ₆ H ₅ 170)	14a	$\frac{65^{\circ}}{10^{-3}}$ 8)	63 ^o 8)	I	90%	Lit.

O- und S-haltige
"1.3-Diborolidine"

Fortsetzung Tab.10

R^x R^y	R^b R^b	R^z	Nr.	$\frac{^{o}C}{Kp. (Torr)}$	$Fp. (^{o}C)$	Methode $^{\alpha)}$	Ausbeute $^{\beta)}$	Versuch
 1.3.4.2.5-Thiadiazadiborolidin R								
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	-	23	$\frac{100^0}{25}$	-	$\frac{A}{(C_6H_6)}$ J 171)	84%	58
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	CH ₃ CH ₃	-	67	$\frac{40^0}{12}$	-	$\frac{A}{(A.)}$	27%	57
CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	-	58	$\frac{75^0}{2}$	-	K	20%	90
CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₅ CH ₃	-	59	$\frac{68^0}{3}$	-	K	48%	90
CH ₃ H	CH ₃ CH ₃	-	29	$\frac{58^0}{4}$	42°	J	97%	59
B(CH ₃) ₂ H	CH ₃ CH ₃	-	75	$\frac{33^0}{3}$	40°	J'	49%	74
Si(CH ₃) ₃ H	CH ₃ CH ₃	-	76	$\frac{34^0}{1}$	-	J'	55%	75
CH ₃ CH ₃	N(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂	-	105	$\frac{51^0}{10^{-2}}$	-	J	86%	

$\alpha)$ H aus H₂S_x und RBrBr₂ in CS₂/C₆H₆¹³⁾

I nach (23), S.53

J nach (96) bzw. (97), S.159

A nach (85), S.141

J' nach (98), S.160

K nach (63), S.112

$\beta)$ bezogen auf (RB)₂S₃ bzw. RB(SR)₂

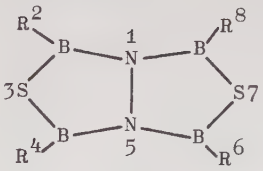
) bezogen auf RBrBr₂

$\epsilon)$ enthält noch geringe Mengen
Thiadiazatriborin (**15**)

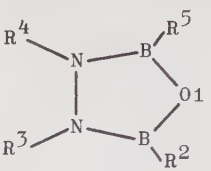
Fortsetzung Tab.10

O- und S-haltige
"1.5-Diborolidine"

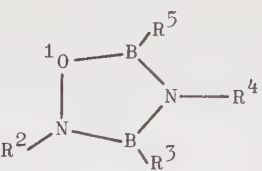
d)

R ^x R ^y	R ^b R ^b	R ^z	Nr.	Kp. ($\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr.}}$)	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^{a)}	Ausbeute ^{β)}	Versuch
 3,7-Dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0.]octan								
-	(CH ₃) ₂	-	30	$\frac{60^{\circ}}{0.01}$	120 ^o	J	21%	73

e)

 1,3,4,2,5-Oxadiazadiborolidin Q								
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	-	66	$\frac{100^{\circ}}{15}$	104 ^o	A	88%	56

f)

 1,2,4,3,5-Oxadiazadiborolidin V								
- CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃	69	$\frac{30^{\circ}}{40}$	-	C	78%	61
- CH ₃	CH ₃ CH ₃	H	69a	$\frac{50^{\circ}}{40}$	.	A	γ) 24%	62

a) J analog (96a) nach (101), S.163

A nach (85), S.141

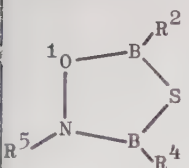
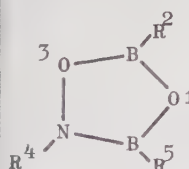
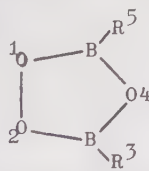
C analog (84a), S.140 nach (100), S.162

β) bezogen auf (RB)₂S₂ 10 bzw. RB(SR)₂

γ) enthält noch das in größeren Mengen mitentstandene (RBNH)₃

Fortsetzung Tab.10

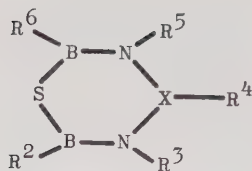
O- und S-haltige
"1.3-Diborolidine"

O- und S-haltige "1.3-Diborolidine"				Fortsetzung Tab. 10				
R^x R^y	R^b R^b	R^z	Nr.	$Kp. \left(\frac{^{\circ}C}{Torr} \right)$	$Fp. (^{\circ}O)$	Methode ^{a)}	Ausbeute ^{β)}	Versuch
 1.3.5.2.4-Oxathiazadiborolidin T								
- CH_3	CH_3 CH_3	-	68	$\frac{59^{\circ}}{74^{\circ}}$	-	J	86%	60
 1.3-Dioxa-4-aza-2.5-diborolidin S								
- CH_3	CH_3 CH_3	-	70	konnte noch nicht rein iso- liert werden				63
 1.2.4-Trioxa-3.5-diborolan E₀								
-	CH_3	-	88)	58.8	-52.5	M	17-26%	Lit.
-	CH_3	-	10a	calc.	bis -54.6		88)	

α) J analog (84a), S.140 nach (100), S.162

M aus $R_2B_2H_4$ und O_2 , vgl.Zit.88

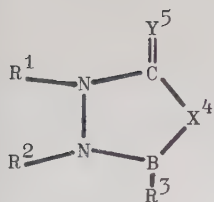
β) bezogen auf $(RB)_2S_3$ **10**



Tab. 11

"1.4-Thia-hetero-borazine"

$\text{R}^2 \text{---} \text{B} \text{---} \text{N} \text{---} \text{R}^3$				$\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr}}$	$^{\circ}\text{C}$	Methode $\alpha)$	Ausbeute $\beta)$	Versuch
R^6 R^2	R^5 R^3	X- R^4	Nr.					
1.3.5-Thiadiaza-2.4.6-triborin								
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	B- CH_3	13	$\frac{90^0}{10}$	-	I	5.4%	64
CH_3 CH_3	H H	B- CH_3	15	$\frac{69^0}{22}$	-	I	30%	65
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	B- C_6H_5	17	-	138 $^{\circ}$	I*		67
1.3.5-Thiadiaza-4-sila-2.6-diborin								
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	$\text{Si} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	77	$\frac{61^0}{5}$	48 $^{\circ}$	L	35%	76
1.3.5-Thiadiaza-4-phospha(V)-2.6-diborin								
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	$\text{P} \begin{matrix} \text{=S} \\ \text{=C}_5\text{H}_6 \end{matrix} \text{ }_2$	79	nur im Gemisch mit "Phospha- borazin"				78
1.3.5-Thiadiaza-2.6-diborin-(thi)pn-(4)								
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	C=S	71	$\frac{80^0}{10^{-3}}$	61 $^{\circ}$	L	64%	68
CH_3 CH_3	H H	C=S	72	$\frac{100^0}{10^{-3}}$	85 $^{\circ}$	L	10%	70
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	C=O		$\frac{43^0}{0.01}$	45 $^{\circ}$	L	57%	72
CH_3 CH_3	H H	C=O		-	106 $^{\circ}$	L	20%	71



Tab. 12

1.2.4.3-Diazaheteroborolidin-one(5) und -thione(5)

$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Y \\ R^3 \end{matrix}$	X	Nr.	Sublp: ($^{\circ}$ /Torr)	Fp. ($^{\circ}$ C)	Methode $^{\alpha)}$	Ausbeute $^{\beta)}$	Vers./Lit.
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix}$	S	88	$\frac{80^{\circ}}{10^{-3}}$	97°	K'	82%	86
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix}$	O	98	$\frac{74^{\circ}}{10^{-3}}$	65°	K'	77%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$	O	97	$\frac{120^{\circ}}{10^{-3}}$ (Zers.)	155°	K'	91%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$	NH	92	$\frac{70^{\circ}}{10^{-3}}$	87°	K'	90%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$	NCH ₃	91	$\frac{42^{\circ}}{0.05}$ (kp)	-	K'	90%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$	NC ₆ H ₅	93	$\frac{120^{\circ}}{10^{-3}}$ (kp)	38°	K'	95%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix}$	NH	95	$\frac{80^{\circ}}{10^{-3}}$	169°	K'	60%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix}$	NCH ₃	94	$\frac{82^{\circ}}{10^{-3}}$	104°	K'	81%	166)
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} S \\ CH_3 \end{matrix}$	NC ₆ H ₅	96	$\frac{80^{\circ}}{10^{-3}}$	121°	K'	96%	166)

[←]

v) I nach (23), S.53

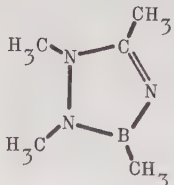
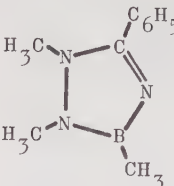
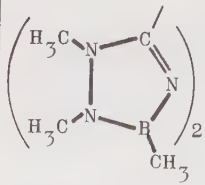
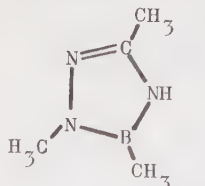
I* nach (24), S.58

L nach (103), S.165

 $^{\alpha)}$ K' nach (61a), S.108 $^{\beta)}$ bezogen auf Tetrazadiborin **5** $^{\beta)}$ bezogen auf **10**

Tab.13

1.2.4.3-Triazaboroline Δ^4 und Δ^5

	Nr.	Sublp. ($^{\circ}\text{C}/\text{torr}$)	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)	Methode ^{a)}	Ausbeute ^{b)}	Vers./Lit.
	100	100 $^{\circ}\text{C}$ (Zers)		K'	12%	166)
	101	$\frac{81^{\circ}}{10^{-3}}$	81 $^{\circ}$	K'	73%	166)
	102	$\frac{89^{\circ}}{10^{-3}}$	148 $^{\circ}$	P ^{r)}	10%	166)
	99	$\frac{68^{\circ}}{5}$ (Kp)	43 $^{\circ}$	R	56%	166)

a) K' nach (61a), S.108

P analog (61a) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ (Redoxreaktion)

R aus dem Amidrazon $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{NHCH}_3$ mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, vgl. zit. 83

b) bezogen auf Tetrazadiborin

r) bezogen auf $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$

Tab. 14 Produkte der Borylierung von Methylenchlorid

Verbindung	Nr.	Kp. $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Torr}}$	Methode $^{\alpha)}$	Ausbeute $^{\beta)}$	Versuch
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹¹⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	84a	$\frac{30-50^{\circ}}{4}$	N	1%	83
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	84	$\frac{80^{\circ}}{11} / \frac{70^{\circ}}{4}$	N	39%	83
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	84b	$\frac{70^{\circ}}{2}$	N	5%	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	86	$\frac{71^{\circ}}{3}$	Q	89%	85
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	85	$\frac{87^{\circ}}{5}$	O	56% $^{\gamma)}$	84

$\alpha)$ N nach (105), S.166

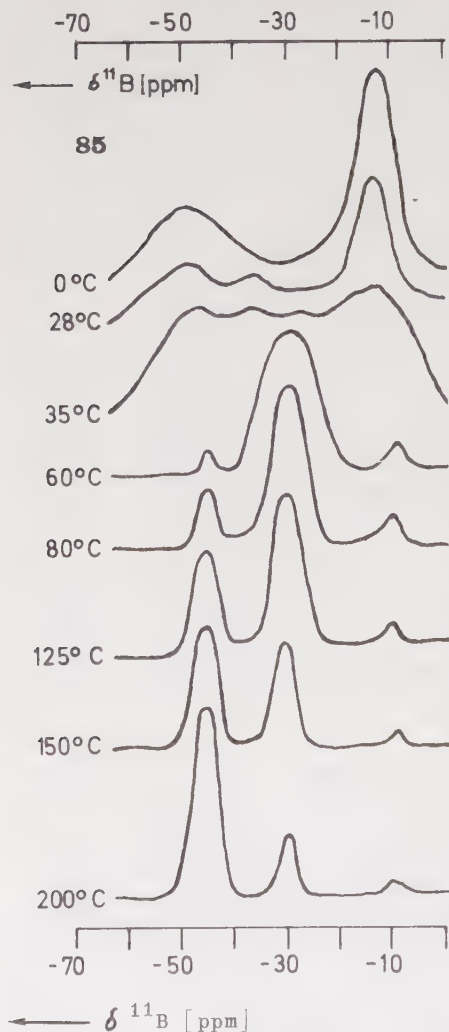
Q nach (106), S.166

O nach (107), S.166

$\beta)$ bezogen auf $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{Cl})\text{C}_2\text{H}_5$

$\gamma)$ bezogen auf **86**

Das leicht viskose und farblose **85** verflüchtigt sich langsam beim Erhitzen über 130°C im Vakuum, jedoch ohne Siedeerscheinung und läßt sich nur bei hinreichender Kühlung der Vorlage quantitativ wieder kondensieren. Dies deutet auf eine starke Assoziation von **85** in der flüssigen Phase hin (vgl. **66**, S.157). Im Massenspektrum wird das "Monomere" (m/e 152) beobachtet, vgl. Abb.51, S.238. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt unterhalb 0°C zwei CH₃N-Signale bei -2.48 ppm und -2.33 ppm (1:1), von denen letzteres verbreitert ist, sowie zwei sich überlagernde C₂H₅-B-Signale bei -0.93 ppm, von denen sich die jeweils stärker induktiv beeinflussten CH₂-Gruppen bei -1.02 ppm bzw. -0.83 ppm absetzen, und eine gut abgeschirmte

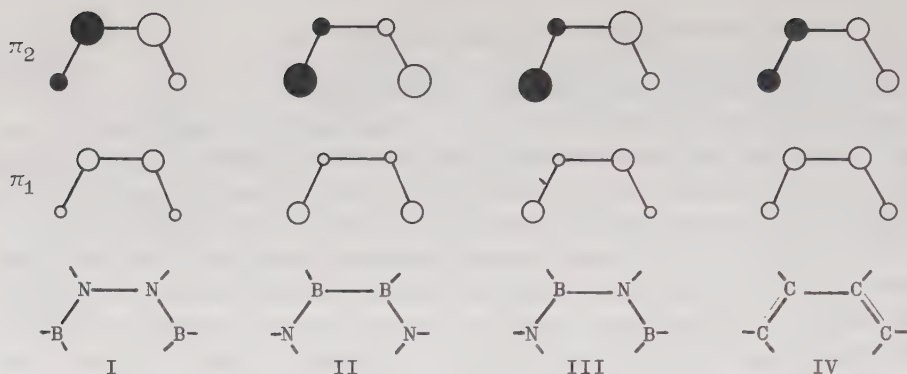


B-CH₂-B-Gruppierung bei +0.29 ppm. Unter Zusammenrücken und Verbreiterung der Signale erhält man bei 0°C ein Koaleszenzspektrum mit einem CH₃N-Signal bei -2.42 ppm, das sich oberhalb 0°C verschärft und ebenso wie das B-CH₂-B-Signal zu tieferem Feld verschiebt. Die C₂H₅-B-Gruppierung zeigt dabei eine Aufspaltung höherer Ordnung. Beim weiteren Erwärmen tritt ab 60°C und deutlich ab 110°C (25%) zu dem Austauschsignal ein weiteres CH₃N-Signal bei -2.93 ppm und ein einzelnes C₂H₅-B-Signal bei -0.94 ppm auf, die auf die Existenz eines "Monomeren" hindeuten. Die in Abhängigkeit von der Temperatur skizzierten ¹¹B-Spektren ergeben ein adäquates Bild, jedoch mit einer abweichenden Koaleszenztemperatur bei 30 bis 40°C. Während bei 0°C zwei ¹¹B-Signale bei -49 und -11 ppm ein über eine BN-Bindung dimerisierendes Ringsystem anzeigen (vgl. II in (95b), S.158) wird bei 60°C ein Austauschsignal bei -30 ppm beherrschend, das selbst bei 200°C (!) nicht verschwindet und auf schnelle Austauschvorgänge unter Assoziation des "Monomeren" (-45.5 ppm) hinweist (vgl. die Anomalie bei (CH₃)₂B-N-N(CH₃)₂ **21a** mit einem Austauschsignal bei -23 ppm in Tab.19¹³³

3.4 Spektroskopische Untersuchungen

3.4.1 Zur Struktur von Hydrazinoboranen

Bekanntlich liegen Hydrazine in einer "gauche"-Konformation vor, in der die beiden Aminohälften um einen bestimmten Winkel verdreht sind, bei dem die bindenden und nicht-bindenden bzw. sterischen Effekte ein Energieminimum ergeben (vgl. Zit.²⁰⁰). Bei einem Diederwinkel von 90° sollten sich die (n)-Stickstofforbitale orthogonal und damit wie zwei entartete d.h. zwei unabhängige Amin-(n)-Orbitale verhalten. Wegen der Beimischung von s-Anteilen der gewinkelten Substituenten führt die damit verbundene σ/π - und π/n -Wechselwirkung zu einer mehr oder weniger großen Aufspaltung d.h. Aufhebung der Entartung in direkter Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel. Dies konnte P. RADEMACHER¹³⁹ beim Vergleich von gemessenen IE_V mit den Strukturdaten verschiedener Hydrazine bestätigen. Abweichungen des Diederwinkels von 90° sind größtenteils durch sterische Faktoren der vier Substituenten im Hydrazin bedingt und führen zu einer stärkeren Anhebung der besetzten NN-nicht-bindenden MOs. Um Einflüsse des (-)M-Effekts π -acider Substituenten auf die NN'-Verdrillung und damit auf die (p-p)-NN-Wechselwirkung zu studieren, bieten sich die Hydrazinoborane an. Die von den Aminoboranen her bekannte starke (p-p) π -BN-Wechselwirkung (vgl. Schema 6, S.9), die zur Stabilisierung von BN-Systemen beiträgt, sollte in den Hydrazinoboranen die antibindende NN-Wechselwirkung und damit die Rotationschwelle um die NN-Achse herabsetzen. Die Röntgenstrukturanalyse von $B(NHNR_2)_3$ ($R = CH_3$) zeigt für die NR_2 -Gruppe eine 90° betragende Verdrillung gegen die BN_3 -Ebene¹³¹. Damit ergibt sich für die einseitig N-borylierten Hydrazine kein wesentlicher Unterschied zum Hydrazin selbst. Wird die Bevorzugung dieser Konformation in $B(NHNR_2)_3$ in der festen Phase weitgehend auf starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt, so ergibt die gute Korrelierbarkeit seines PE-Spektrums¹³⁷ auch in der Gasphase eine gute Übereinstimmung mit dieser Struktur ohne nennenswerte NN-Wechselwirkung. Eine größere Rückwirkung auf die NN-Wechselwirkung sollte sich bei den 1.2-Bis-borylhydrazinen einstellen, in denen beide n-Elektronenpaare durch (p-p)-BN-Rückbindung beansprucht werden. Die Frage nach ihrer Konformation ist in diesem Fall vom Standpunkt der isoelektronischen Butadien-Systeme(I)-(III) und des Butadiens selbst (IV) von besonderem Interesse, inwieweit nämlich eine NN- in (I) eine BB- in (II) eine BN- in (III) und eine CC- π -Wechselwirkung in (IV) zu einer stärker bindenden cis- (0°) bzw. trans- (180°) oder einer nicht-bindenden orthogonalen (90°) Konformation führen.



Schema 28 π -Orbitale von "Butadien"-Systemen (cis-Konformation)

Dabei sollte in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel eine verschieden starke Absenkung der bindenden und Anhebung der nicht-bindenden Orbitale in Folge der unterschiedlich großen "Orbitalkeulen" (s.Schema 28) gekoppelt mit der π -Bindungsordnung das Minimum der Gesamtenergie bestimmen.

Die gute Übereinstimmung der gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien von $[(CH_3)_2B-NCH_3]_2$ **21** und $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$ (IE_v in Tab.14, vgl. auch Abb.12, S.184) belegt eindeutig das Vorliegen isolierter Aminoborane-Orbitale in den Diborylhydrazinen (5), die eine orthogonale, d.h. um 90° verdrillte Struktur nahelegen. Unter Zugrundelegung dieser Konformation erhält man auch aus CNDO/S-Modellrechnungen die gut korrelierbaren $-\epsilon-2$ -Werte in Tab.14.

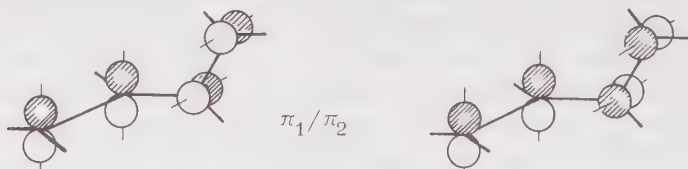


Abb.11 Die entarteten π -Orbitale des 1,2-Diborylhydrazins ($\varphi = 90^\circ$)

Die Entartung der ersten zwei π -Banden (π_1, π_2) ($\Delta_{1,2} = 0.02$ eV) und die im Bereich der Meßgenauigkeit liegende Aufspaltung der ersten beiden σ -Banden (σ_1, σ_2) um 0.2 eV bestätigen die orthogonale Stellung der benachbarten N- π -Orbitale in der Hydrazinbrücke von **21**.

Im Vergleich zu den nicht-borylierten Hydrazinen mit sp^3 -Stickstoff, die aufgrund von σ/π -Wechselwirkung eine Aufspaltung zwischen 0.4 und 0.7 eV und einen von 90° abweichenden Verdrillungswinkel aufweisen,

¹⁾ bezüglich der Parametrisierung vgl.Zit. 153

läßt sich aus der geringen Aufspaltung in den Borylhydrazinen eine schwache σ/π -Mischung voraussagen. Diese bestätigt zusammen mit der Stabilisierung von π_2 um 0.4 eV eine gute BN- π -Wechselwirkung mit sp^2 -hybridisierten N-Orbitalen.

Tab.14 Vertikale Ionisierungsenergien (IE_V) und CNDO/S-Orbitalenergien ($-\epsilon-2$) von 1.2-Diborylhydrazin und Aminoboran

Verbindung	[(CH ₃) ₂ B-NCH ₃] ₂ 21		(CH ₃) ₂ B-N(CH ₃) ₂
	IE_V [eV]	$-\epsilon-2$ [eV]	IE_V [eV]
	9.01 (π_1/π_2)	8.94/8.96	8.92
	10.33 ($\sigma_1/$	10.00	10.40
	10.58 σ_2)	10.22	
	11.80 (σ_3)	11.53	11.90
	12.20	12.22	12.40
	12.8	13.67	
	13.2	13.74	13.2
	15.6	14.72	15.3
	16.3	15.04	16.7

Die Korrelation der EHT-Gesamtenergien mit dem NN-Verdrillungswinkel φ ergibt ebenfalls bei 90° ein Minimum. Für die isomere Aminodiboran-4-Verbindung [(CH₃)₂N-BCH₃]₂ (II), die nur eine geringe anti-bindende BB-Wechselwirkung aufweisen sollte, liegen noch keine vergleichbaren Daten vor; für das B₂X₄-System (X = N(CH₃)₂) wird allerdings Planarität ($\varphi = 0^\circ$) angenommen. Das noch unbekannte unsymmetrische Diborylamin (CH₃)₂B-NCH₃-BCH₃-N(CH₃)₂ (III), das eventuell aus (CH₃)₂B-NCH₃Li und ClBCH₃-N(CH₃)₂ zugänglich ist, sollte am ehesten mit dem Butadien (IV) vergleichbar und von geringer sterisch bedingter Verdrillung abgesehen, annähernd planar sein. Ähnliche Probleme tauchen beim Vergleich der α -Dicarbonylverbindungen RN=CR-CR=NR, der Azine R₂C=N-N=CR₂ und der N-Alkylidencarbonsäureamide RN=CR-N=CR₂ auf. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Eigenschaften der Hydrazinoborane sich durch eine additive Zusammensetzung der nach Trennung der NN-Bindung verbleibenden Aminoverbindungen beschreiben lassen (vgl. Schema 16, S.65 und Tab.19 mit den NMR-Daten, S.211). Die

Verdrillungstendenz von Hydrazinoboranen ist so groß, daß selbst das cyclische B_2N_4 -System (**5**) sowie das bicyclische $B_4N_2S_2$ -System (**30**) einer maximalen BN- π -Überlappung durch eine Verwinkelung aus der Ebene ausweichen (vgl. S.185 sowie Abb.13). Eine Ausnahme bilden lediglich die 6 π -Fünfringsysteme **E**, **Q** und **R**, für die in Analogie zu **E_s** und **E_o** eine planare Struktur anzunehmen ist (vgl. 3.4.3., S.190)

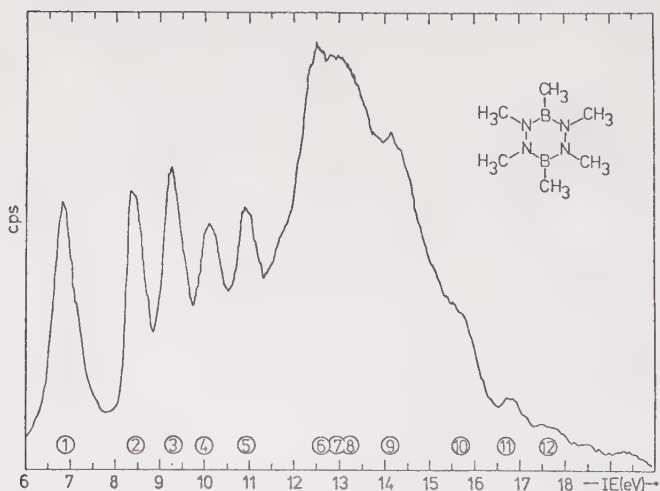
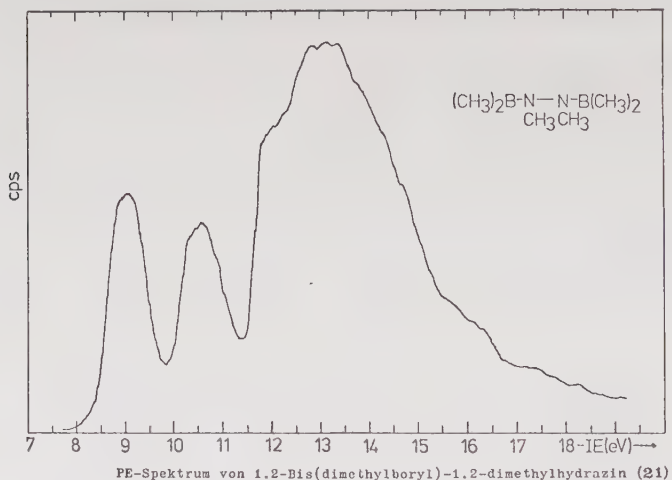


Abb. 12

3.4.2 Zur Geometrie von Tetrazadiborin

3.4.2.1 Photoelektronenspektren

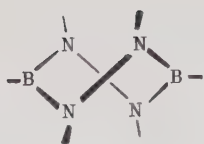
Das He(I)-Photoelektronenspektrum des Tetrazadiborins (**5**) enthält Abb. 12; die vertikalen Ionisierungsenergien (IE_v) ausgeprägter Banden sowie nach dem CNDO/S-Verfahren berechnete Orbitalenergien sind in Tab.15 zusammengestellt*.

Verbindung	IE _v	a	-ε-2	
	6.83	(1)	6.98	9a (π ₁)
	8.41	(2)	8.36	9b ₃ (π ₂)
	9.28	(3)	9.30	8b ₁ (π ₃)
	10.15	(4)	9.98	8b ₂ (π ₄)
	10.93	(5)	10.64	8a
	(11.74)	(8)	11.34	7b ₁
	12.58	(6)	12.05	8b ₃
	12.86	(7)	12.51	7b ₂ (π ₄ ')
	13.1	(8)	13.94	6b ₂

Tab.15 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v [eV] und CNDO/S-Orbitalenergien [eV] von Hexamethyltetrazadiborin (**5**) [S = Schulter]

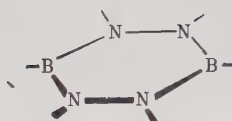
Voraussetzung für eine Interpretation des PE-Spektrums sind Annahmen zur Geometrie des Moleküls. Tetrazadiborine sollten als 6-Zentren-8π-Elektronensysteme bei Gültigkeit der Hückel-(4n + 2)π-Regel nicht planar sein. In diesem Zusammenhang interessiert die Röntgenstrukturanalyse des dimeren 3.6-Di-tert-butyltetrazadiborin, in der das B₂N₄-System in einer Wannenform vorliegt (vgl. A₄ in Schema 18, S. 76). Für die monomeren Tetrazadiborine ergibt sich gegenüber den ungünstigen Wannen- und Sesselkonformationen (c-f) für die "twist"-Form (a) ein Energieminimum, das noch um ca. 7 kcal/Mol unter dem der planaren Form (b) liegt, wie aus Berechnung der EHT-Gesamtenergien hervorgeht (vgl. Abb. 13). Die in Analogie zur verdrehten Struktur des Pentamethyldiaminoborans rein qualitativ abgeleitete "twist"-Konformation (a) erreicht nach dem EHT-Korrelations-Diagramm der Gesamtenergien bei einem BN-Verdrillungswinkel τ = 20° und einem NN-Verdrillungswin-

*) B-substituierte Tetrazadiborine, siehe Zit. 150 und 2a



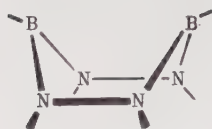
(a) D_2

$\Delta E = 0 \text{ kcal/Mol}$



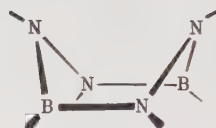
(b) D_{2h}

$\Delta E = 7.1 \text{ kcal/Mol}$



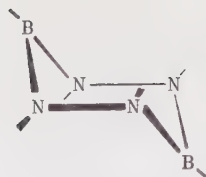
(c) C_{2v}

$\Delta E = 99.9 \text{ kcal/Mol}$



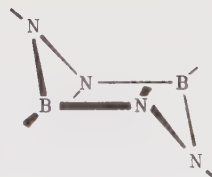
(d) C_2

$\Delta E = 31.4 \text{ kcal/Mol}$



(e) C_{2h}

$\Delta E = 27.4 \text{ kcal/Mol}$



(f) C_i

$\Delta E = 45.4 \text{ kcal/Mol}$

Abb.13

Relative EHT-Gesamtenergien verschiedener
Konformationen des Hexamethyltetrazadiborin (5)

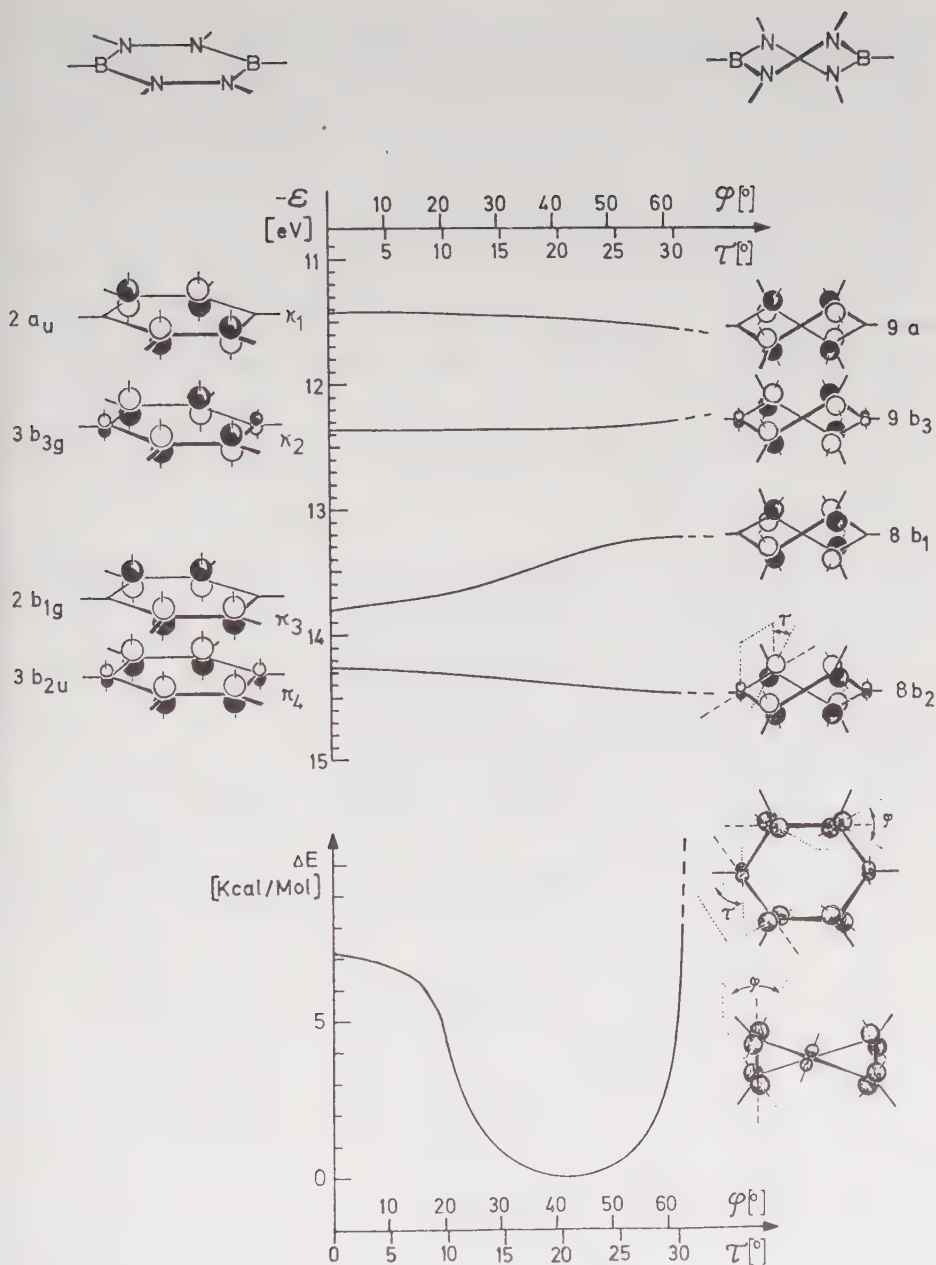


Abb.14 EHT-Korrelationsdiagramm der Gesamtenergien (E) und π -Orbitalenergien (ϵ) von Hexamethyltetrazadiborin (5) bei unterschiedlichen Twistwinkeln τ und φ

kel $\varphi = 42^\circ$ ein Minimum (vgl. Abb.14). Dies ergibt schon überschlagsmäßig eine drastischere Entlastung der stärker destabilisierenden NN-Wechselwirkung und sterisch bedingten Pitzer-Spannung im Vergleich zu einer nur geringen Abschwächung der (p-p) π -BN-Stabilisierung. Die energetisch günstigste Twist-Form wird daher für die Interpretation des PE-Spektrums und für CNDO/S-Modellrechnungen zu Grunde gelegt. Das Photoelektronenspektrum von Tetrazadiborin **5** zeigt im Bereich <12 eV fünf gut abgesetzte Banden. Aus CNDO/S-Rechnungen ergibt sich für die Sechsring- π -Orbitale die in Abb.14 und 15 gezeigte Sequenz in Übereinstimmung mit der gewisteten Struktur, aus der durch σ/π -Mischung eine Stabilisierung von π_1 und π_4 sowie eine Destabilisierung von π_2 und π_3 resultiert.

Bereits ein einfacher LCBO-Ansatz (108) ermöglicht eine Abschätzung der Lage der vier π -Molekülorbitale (π_1 bis π_4) des Ringgerüsts von Tetrazadiborin (Abb.12 und 15):

$$\epsilon_{1,3}^{\pi} = \epsilon_1^{\pi} \pm \beta_1^{\pi} \quad \epsilon_{2,4}^{\pi} = \epsilon_2^{\pi} \pm \beta_2^{\pi} \quad (108)$$

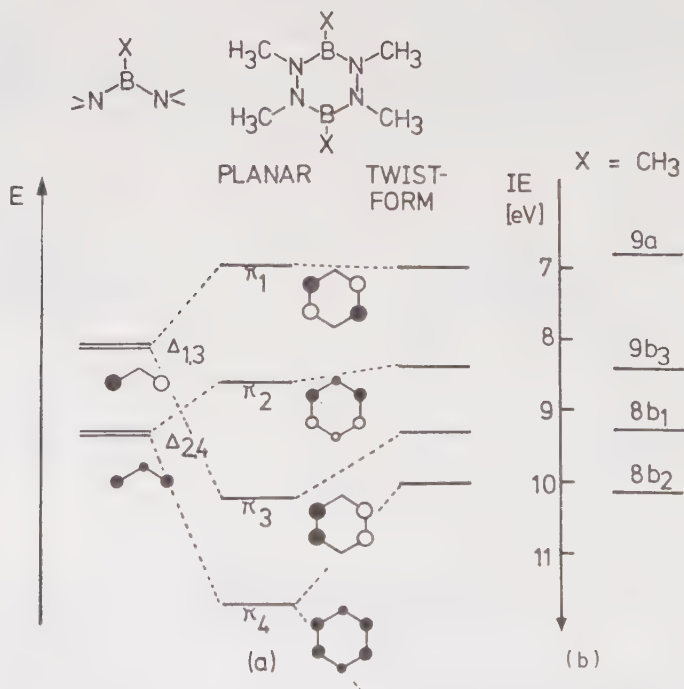


Abb. 15

Qualitatives Schema der π -Wechselwirkung (a) im Vergleich zu den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien der Gerüst- π -Orbitale von Tetrazadiborin (b)

Durch formale Kopplung von jeweils zwei Diaminoboran-Einheiten zum Tetrazadiborin ergibt sich das Aufspaltungsschema der Abb.15.

Nach CNDO/S-Rechnungen (Tab.15) sollten die ersten vier Banden von 5 Ionisierungen der π -Molekülorbitale π_1 bis π_4 zuzuordnen sein*. Unter Annahme symmetrischer Aufspaltungen $\Delta_{1,3}$ der "nicht bindenden", an den Stickstoffatomen lokalisierten π -Orbitalen und $\Delta_{2,4}$ der bindenden π_{NBN} -Orbitale ergibt sich mit den ersten vier vertikalen Ionisierungsenergien des Hexamethyltetrazadiborins (Tab.15) auf der Basis von KOOPMANS' Theorem¹⁹¹⁾ ($IE_v = -\epsilon_j$) $\beta_1^\pi = 1.22$ eV und $\beta_2^\pi = 0.87$ eV sowie für die Diaminoboran-Startorbitale $IE_1 = -\epsilon_1'^\pi = 8.05$ eV und $IE_2 = \epsilon_2'^\pi = 9.28$ eV.

3.4.2.2 ¹¹B-Kernresonanzdaten

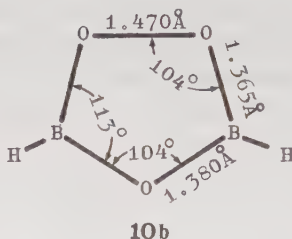
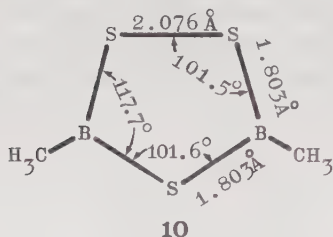
Die ¹¹B-Kernresonanzdaten von Tetrazadiborin (vgl.Tab.4, S.102) zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Triazadiborolidinen (3) (vgl.Tab.20 S.212) weniger gut abgeschirmte Boratome ($\Delta\delta$ -1.3 ppm). Sie lassen sich gut mit dem aus den PE-Spektren ableitbaren verdrillten Ringgerüst (vgl.Abb.13) vereinbaren.

Die nach dem CNDO/S-Verfahren berechnete π -Ladungsdichte des Bors (q_B^π) läßt sich mit der chemischen Verschiebung ($\delta^{11}\text{B}$) in Abb.24, S.208 linear korrelieren. Zusammenfassend leitet sich aus den oben beschriebenen Näherungsverfahren die Berechtigung der Annahme einer Twist-From für das B₂N₄-Ringgerüst ab, zumal für ein planares Molekülgerüst keine vergleichbare Übereinstimmung erzielt werden konnte.

*) Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die Zuordnung von π_4 nur mit Vorbehalten möglich ist, da semiempirische Modellverfahren zu einer Übertreibung der σ/π -Mischung tendieren.

3.4.3 Zur Struktur von Trihetero-1.3-diborolidinen und -diborolanen

Bislang strukturell untersuchte fünfgliedrige Heterocyclen mit zwei Boratomen, die über formal 6π -Elektronen verfügen (**10**¹⁸³, **10b**¹⁸⁴) sind planar und entsprechen damit den Erwartungen der Hückel($4n+2$)- π -Regel¹⁵⁰ *.



Planarität des Molekülgerüsts, Gleichheit der BS- bzw. BO-Abstände und π -Bindungsordnungen sowie eine uniforme π -Ladungsverteilung sprechen nach COULSON¹⁸⁷, LEIBOVICI¹⁸⁸) sowie GROPEN und VASSBOTN¹⁸⁹) für eine Delokalisation der π -Elektronen in Trithia- (**10**) und Trioxa-diborolanen (**10b**). Dem verstärkten π -Charakter der BN- relativ zur BO- oder BS-Bindung^{138,190}) entsprechend sollte eine Einführung von Stickstoff-Substituenten die π -Konjugation im Ringgerüst und damit Ionisierungsenergien, ¹¹B-Kernresonanzverschiebungen und weitere Moleküleigenschaften wesentlich beeinflussen.

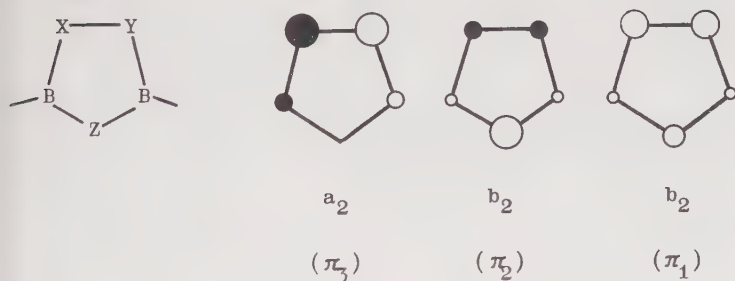
3.4.3.1 Photoelektronenspektren

Die Photoelektronen(PE)-Spektren der untersuchten fünfgliedrigen Heterocyclen des Bors zeichnen sich in der Regel durch jeweils zwei gut abgesetzte, nichtstrukturierte Banden niedriger Ionisierungsenergien zwischen 7 und 10 eV aus (Abb.16 - 19, Tab.16). Bei kleineren (siehe unter 3.4.3.2) und größeren Störungen des Ringsystems (vgl.3.4.3.3) sowie Symmetrieeinbrüche durch Variation der Stickstoffsubstituenten an der XY-Brücke (**38**, **61-64**, **29** und **76**) bzw. durch Austausch einer N-Gruppe gegen Sauerstoff (**69**, **68**) treten stets dem " σ -Gebirge"

*) Hingegen weist das formal über 8π -Elektronen verfügende bicyclische Fünfringsystem **30** (vgl. S.164) nach R.ULLMANN¹³⁷) eine leicht verdrehte Struktur auf. Ebenso wurde für die 4π -Elektronen-Fünfringsysteme **B** sowie deren Sauerstoffderivate eine nicht planare Struktur gefunden^{185,186}).

vorgelagert zwei Banden auf. Lediglich zu den PE-Spektren von Triaza-
diborolidinen mit Substituenten, die selbst leicht ionisierbar sind
($Z = \text{N-B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{N-P}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N-P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{N-As}(\text{CH}_3)_2$ bzw.
 $\text{Y} = \text{N-B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{N-P}(\text{CH}_3)_2$ finden sich zusätzliche Ionisierungen
"lokaler" Substituenten-Molekülorbitale (Tab.16, Abb.16 - 19).

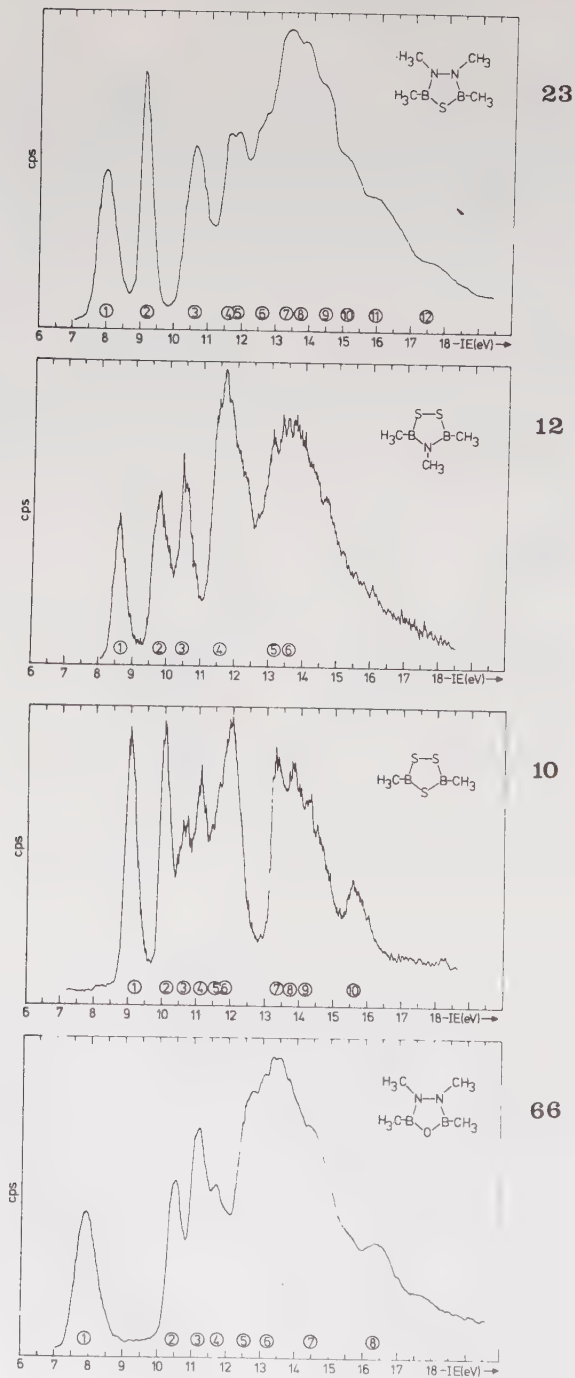
Mit Hilfe von Substituenteneffekten und verschiedenartigen Modell-
rechnungen (Tab.18, Abb.20) können diese - C_{2v} -Symmetrie voraus-
gesetzt - der Ionisierung von $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_2)$ -Molekülorbitalen
(vgl. Schema 29) zugeordnet werden. Die Ionisierung von σ -Orbitalen
sollte wie in offenkettigen¹³⁸⁾ und anderen cyclischen Systemen^{150,153)}
erst bei höheren Energien erfolgen.



Schema 29

Molekül- π -Orbitale von B_2XYZ -Fünfringsystemen

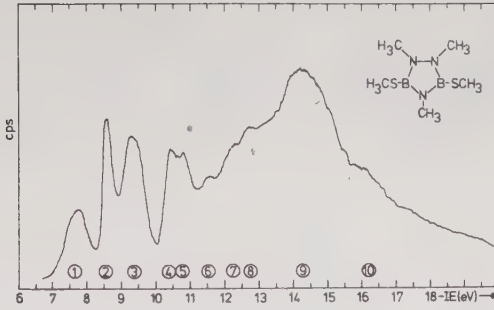
Die relativen Größen der AO-Koeffizienten ermöglichen eine qualitati-
ve Abschätzung der zu erwartenden Bandenverschiebungen bei Variation
der Ringheteroatome X, Y und Z (vgl. Tab.16): Unterschiedliche Bor-
Substituenten sollten die π -Orbitale vergleichsweise wenig beeinflus-
sen (vgl. W. WINTERSTEIN^{2a)} und Zit.192), Z-Substituenten aus Symme-
triegründen das $a_2(\pi_3)$ -Orbital nur induktiv beeinflussen. Lediglich
unbesetzte d_{xy} -Orbitale des Schwefels können das $a_2(\pi_3)$ -Orbital auch
konjugativ stabilisieren. Eine Variation der Brückenzentren X,Y soll-
te hingegen alle drei π -Orbitale, eine Variation von Z vorwiegend die
 $b_2(\pi)$ -Orbitale energetisch verändern. Eine Zuordnung des totalbinden-
den $b_2(\pi_1)$ -Orbitals im Bereich der σ -Ionisierungen bereitet jedoch
auf qualitativer Basis Schwierigkeiten, da die PE-Banden keine Schwin-
gungsfineinstrukturen aufweisen.



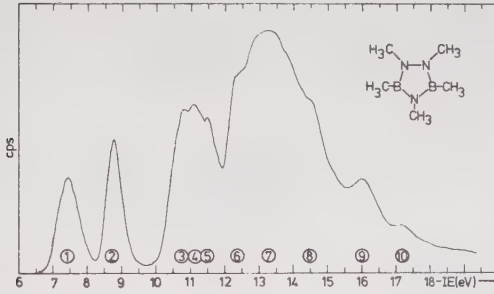
Tetramethyl-1,3,4-thiadiazaborolidin (23)
 Trimethyl-1,2,4-dithiazaborolidin (12)
 Dimethyltrithiaborolan (10)
 Tetramethyl-1,3,4-oxadiazaborolidin (66)

Abb. 16

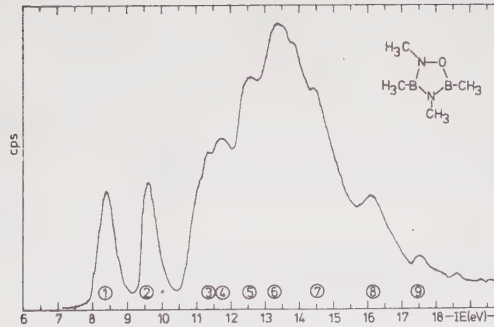
PE-Spektren von



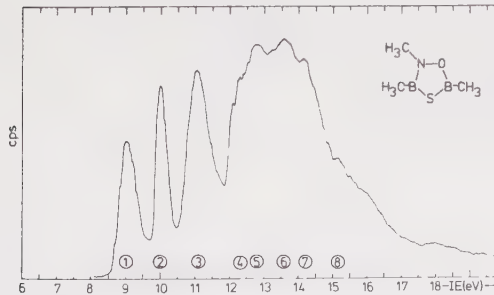
50



3



69

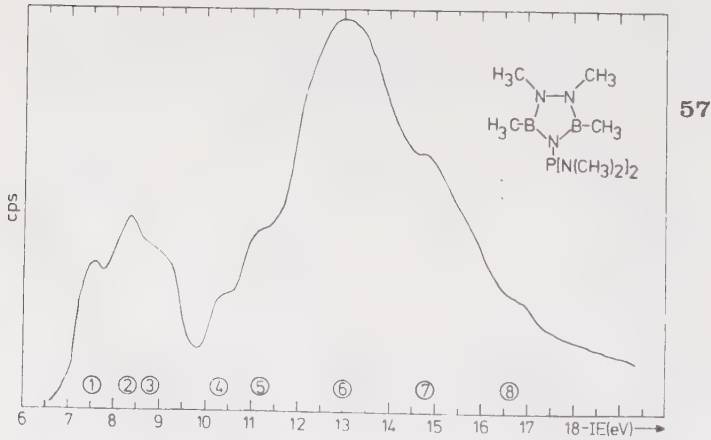
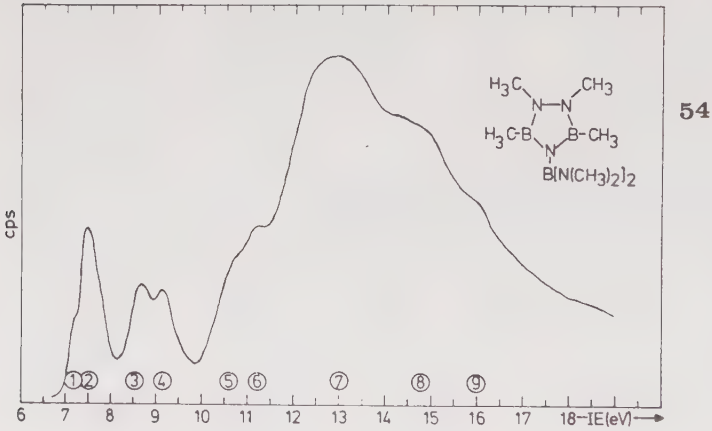
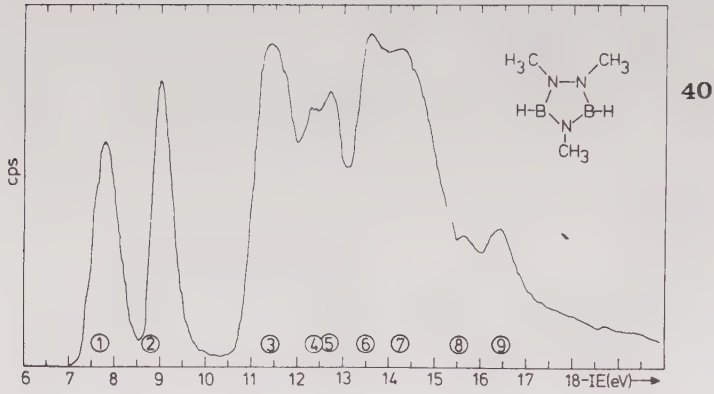


68

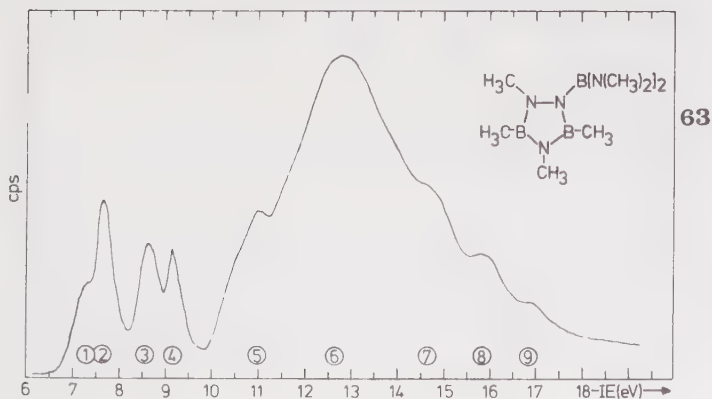
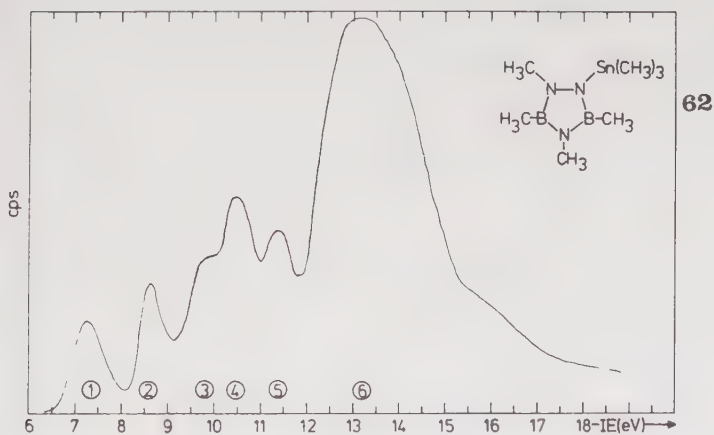
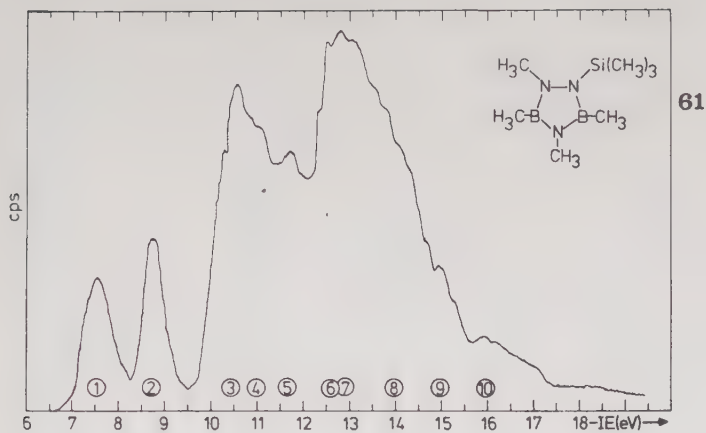
3,5-Bis(methylthio)-trimethyltriazadiborolidin (50)
 Pentamethyltriazadiborolidin (3),
 Tetramethyl-1,2,4-oxadiazadiborolidin (69) und
 Trimethyl-1,3,5-oxathiazadiborolidin (68)

Abb. 17

PE-Spektren von



PE-Spektren von 1,2,4-Trimethyltriazadiborolidin (40)
 4-[Bis(dimethylamino)boryl]-tetramethyltriazadiborolidin (54)
 4-[Bis(dimethylamino)phosphinyl]-tetramethyltriazadiborolidin (57)



PE-Spektren von 1-(Trimethylsilyl)-tetramethyldiazadiborolidin (61)
1-(Trimethylstannyl)-tetramethyldiazadiborolidin (62)
1-[Bis(dimethylamino)boryl]-tetramethyltriadiazadiborolidin (63)

Tab. 16 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v [eV] isoelektronischer Fünfringsysteme des Bors

	$IE_{v,1}$	$IE_{v,2}$	$IE_{v,3}$	$IE_{v,4}$	$IE_{v,5}$	$IE_{v,6}$	$IE_{v,7}$	$IE_{v,8}$	$IE_{v,9}$	$IE_{v,10}$	$IE_{v,11}$
	1.2.4.3.5-Triazadiborolidine (E)										
37	7.51	9.29	(11.0)	11.4	(12.7)	13.1	(13.8)	16.4			
3	7.47	8.74	(10.8)	11.1	(11.5)	(12.4)	13.3	(14.5)	16.0	17.2	
42	7.45	8.61	10.5	11.3	(11.8)	13.0	15.9	(16.9)			
52	7.48	8.94	(10.1)	11.1	13.3	16.3					
53	7.28	8.60	10.3	11.3	13.4	(15.8)					
54	(7.2)	7.46	8.55	9.1	(10.7)	11.2	13.0	14.8	(16.0)		
56	7.70	(8.1)	9.15	11.1	(11.8)	13.3	(14.5)	(15.6)			
57	7.57	8.35	(8.94)	10.4	11.2	13.0	14.8	(16.7)			
56_a ^y	7.5	(8.5)	9.00	10.9	11.4	13.3	(14.4)	(15.5)			
39	7.76	9.57	(10.7)	11.0	11.8	(12.6)	(13.3)	13.9	(15.1)	16.7	
38	7.73	8.96	10.84	11.6	(12.5)	13.1	13.9	(14.4)	16.1	17.4	19.3
61	7.56	8.75	10.4	(11.0)	11.7	(12.6)	12.9	(14.0)	(15.0)	(16.0)	
62	7.27	8.62	9.8	10.46	11.39	13.2					
63	(7.29)	7.66	8.61	9.13	11.0	12.7	(14.7)	15.9	(16.9)		
64	7.64	(8.6)	8.89	10.8	11.8	13.2	13.9	(15.2)	(16.2)		
40	7.78	8.98	11.41	12.4	12.67	13.58	14.2	(15.6)	16.4		
50	7.74	8.59	9.30	10.42	10.74	(11.56)	(12.28)	(12.78)	14.27	(16.14)	

1.3.4.2.5-Thiadiazadiborolidine (R)

29	8.32	9.31	10.70	12.18	(12.8)	13.63	(14.2)	15.4	16.9	
23	8.00	9.13	10.60	11.61	11.86	(12.6)	13.25	(13.8)	15.1	16.0
76	8.25	9.21	10.74	11.90	13.7	(15.8)	17.3			

1.2.4.3.5-Dithiazadiborolidine (Z)

14 ^β	8.69	10.31	10.69	11.61	11.90	13.5	14.0	14.35	(14.8)	16.3
12	8.58	9.77	10.43	11.68	(13.1)	13.5				

1.2.4.3.5-Trithiadiborolan (E_S)

10	9.04	10.04	10.65	11.09	(11.6)	11.95	13.31	13.80	(14.2)	15.6
----	------	-------	-------	-------	--------	-------	-------	-------	--------	------

1.3.4.2.5-Oxadiazadiborolidin (Q)

66	7.88	10.47	11.16	(11.7)	12.6	13.3	(14.5)	16.4		
----	------	-------	-------	--------	------	------	--------	------	--	--

1.2.4.3.5-Oxadiazadiborolidin (V)

69	8.39	9.60	(11.3)	11.7	(12.6)	13.3	14.5	16.1	17.5	
----	------	------	--------	------	--------	------	------	------	------	--

1.4.2.3.5-Oxathiazadiborolidin (T)

68	9.00	10.00	11.05	(12.3)	12.80	13.55	(14.2)	15.2		
----	------	-------	-------	--------	-------	-------	--------	------	--	--

α Nicht ausgeprägte Banden sind eingeklammert

β Substanz durch geringe Mengen Thiaborazin B₃(CH₃)₃N₂H₂S verunreinigt

γ 4-As(CH₃)₂-Derivat, vgl. Zitat 33

3.4.3.2 Thiaaza- und Oxaaza-diborolidine: Variation der Substituenten im Ring

Abb.20 enthält eine Korrelation der beiden ersten aus Tab.16 entnommenen vertikalen Ionisierungsenergien mit nach dem CNDO/S und PPP-Verfahren berechneten π -Orbitalenergien einiger repräsentativer Fünfringsysteme. Der Vergleich basiert wiederum auf der Annahme, daß KOOPMAN'S Theorem gültig ist¹⁹¹). Die gezeigte Korrelation (Abb.20) liefert einen ersten Hinweis auf die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung. Mit dieser Interpretation der beiden ersten π -Banden ist auch die bei offenkettigen BX-Systemen^{138,152}) beobachtete Bandenverschärfung bei verringerter π -Elektronendelokalisation im Einklang. Ein Vergleich der PE-Spektren von Verbindungen des Typs **E**, **Z**, **R**, **E_s**, (Abb.16 bis 19) zeigt in **E** die beiden ersten Banden verbreitert in **E_s** beide schärfer, während in **Z** und **R** die zweite bzw. erste Bande auf eine geringe π -Elektronendelokalisation hinweisen. Entsprechend verhalten sich nach CNDO/S-Rechnungen die Anteile der Lokalisierung des "freien" Elektronenpaares am Zentrum Z im zweiten π -Molekülorbital von B₂N₂Z- und carbocyclischen

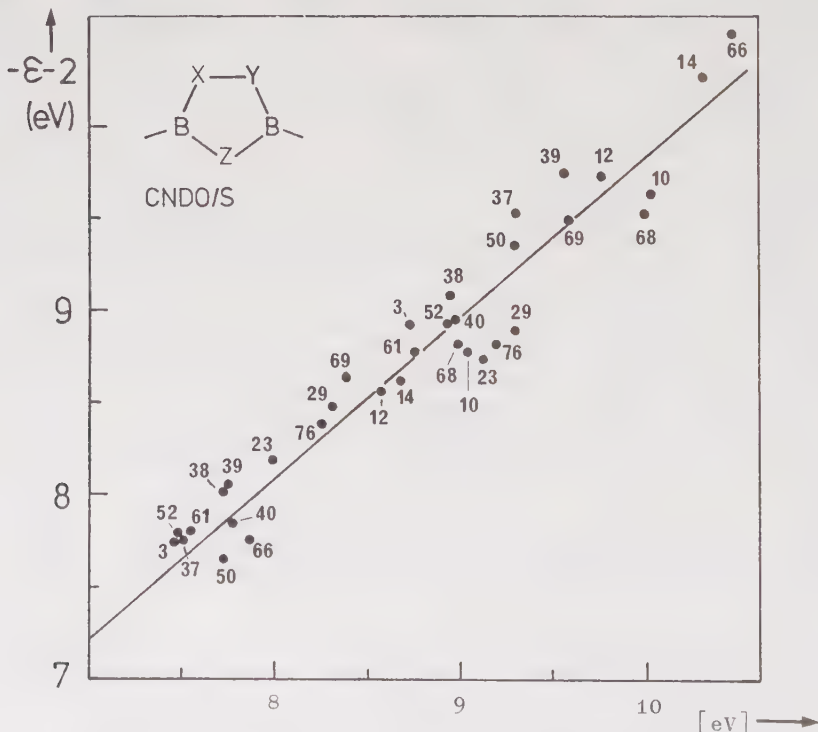
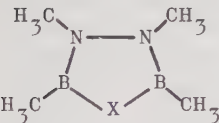
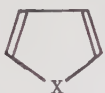


Abb.20

Korrelation von vertikalen Ionisierungsenergien (IE_v) mit berechneten $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_2)$ -Orbitalenergien (ϵ) des PPP- und CNDO/S-Verfahrens

Systemen, die mit Ausnahme der Verbindungen mit $Z = 0$ deren π_2 -MOs mehr Gerüstanteile aufweisen, für die Borheterocyclen um etwa 20% ($X/Y = \text{NCH}_3$) bzw. 12% ($X/Y = \text{S}$) über denen der vergleichbaren Kohlenstoff-Fünfringsystemen liegen. Weiterhin sei angemerkt, daß sich die zweiten vertikalen Ionisierungsenergien $\text{IE}_{v,2}$ der $\text{B}_2\text{N}_2\text{Z}$ -Cyclen (**37**, **3**, **23** und **66**), die $\text{b}_2(\pi_2)$ -Molekülorbitale mit ausgeprägtem Koeffizientenbeiträgen. (Ausnahme: $Z = 0$) am Zentrum Z entsprechen, praktisch nicht von den Werten der carbocyclischen π -Elektronensysteme¹⁹³⁾ unterscheiden (Tab.17).

	X = N-H $\text{IE}_{v,2}$	X = N-CH ₃ $\text{IE}_{v,2}$	X = S $\text{IE}_{v,2}$	X = 0 $\text{IE}_{v,2}$
	9.29 (37)	8.74 (3)	9.13 (23)	10.47 (66)
	9.22	8.80	9.44	10.42

Tab. 17 Vergleiche der zweiten vertikalen Ionisierungsenergien in Fünfringsystemen des Bors und Kohlenstoffs

Die in Tab.17 aufgeführten Bandenlagen lassen sich überdies mit den ersten Ionisierungsenergien der H_2X -Systeme linear korrelieren, eine weitere Bestätigung des (n) Charakters der zweiten $\text{B}_2\text{N}_2\text{Z}$ -PE-Bande.

Die Übereinstimmung in Tab.17 zeigt, daß sich die Summe aus induktiven und konjugativen Effekten auf die Zentren Z einschließlich der Beimischung antibindender π^* -Anteile, die zu kleinen AO-Koeffizienten oder Vorzeichenumkehr an den endständigen Kohlenstoff- bzw. Borzentren führen, von planarem Diborylhydrazin und cis-Butadien kaum unterscheiden.

Nach dem CNDO/S-Verfahren berechnete π -Ladungsdichten des Bors in cyclischen System mit C_{2v} -Symmetrie (**37**, **3**, **52**, **3**, **14**, **12**, **10**, **66**) sind gemäß Abb.21 mit den vertikalen Ionisierungsenergien der ersten PE-Banden ($\text{IE}_{v,1}$), die der Ionisation aus dem $\text{a}_2(\pi_3)$ -Orbital zugeordnet werden, linear korrelierbar.

Die Korrelation der Abb.21 stützt diese für die erste PE-Bande vorgeschlagene Interpretation und zeigt darüber hinaus, daß die Lage des

*) Die Ionisierungsenergien der Tetramethyl-Derivate sind bislang nicht bekannt

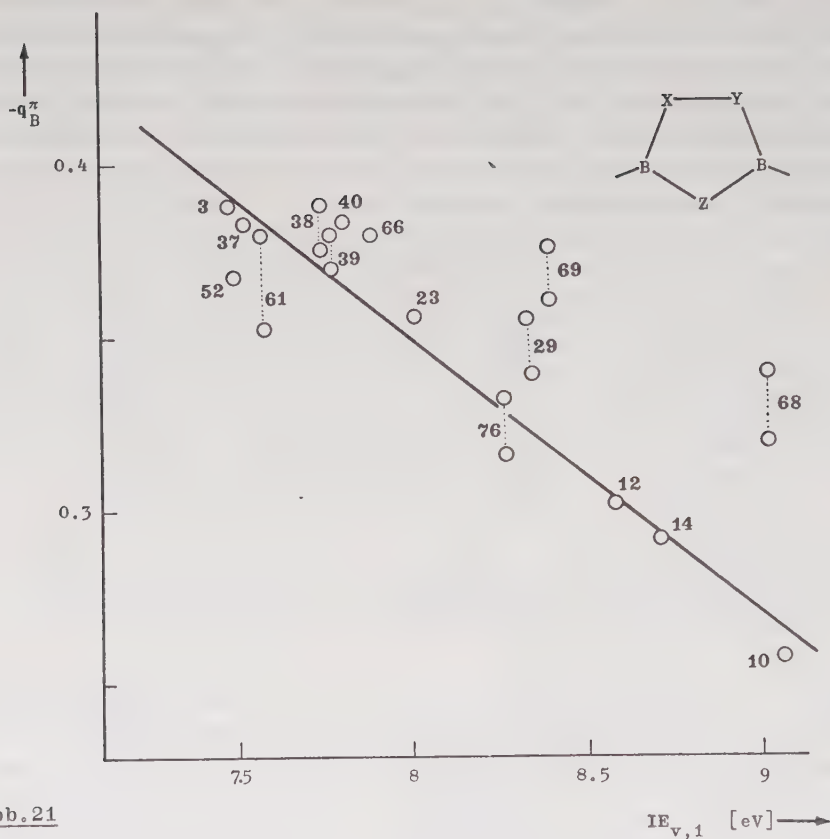


Abb. 21

Korrelation von vertikalen Ionisierungsenergien $IE_{v,1} \text{ [eV]}$ der ersten PE-Banden und CND0/S- π -Ladungsdichten des Bors q_B^π

$a_2(\pi_3)$ -Orbitals in erster Linie durch die π -Acceptoreigenschaften des Bors bestimmt wird (vgl. 3.4.3.4). Bei Austausch der NR-Gruppe des Zentrums Z durch den schlechten π -Donor Schwefel erfolgt eine Absenkung des höchsten besetzten π -Orbitals ($\sim 0.5 \text{ eV}$), die in den Systempaaren Triazadiborolidin(**E**) / Thiadiazadiborolidin(**R**) und Dithiaazadiborolidin(**Z**) / Trithiadiborolan(**E_S**), unabhängig von

der XY-Brücke, gleich ist (Tab.16). Zu erwähnen ist ferner, daß in Abb. 21 mit aufgenommene Werte der unsymmetrischen Verbindungen (C_s -Symmetrie) je nach Größe der Störung mehr oder weniger stark von der Korrelationsgeraden abweichen. In einigen Fällen entsprechen jedoch vor allem die jeweils größeren π -Ladungsdichten des vom Substitutionszentrum entfernteren Boratoms in Verbindungen mit C_s -Symmetrie noch recht befriedigend der Korrelation.

Eine Variation der X/Y-Substituenten führt somit in der Regel nur zu einer mäßigen Symmetriestörung des Triazadiborolidin- π -Systems, wie dieses auch die fehlende Aufspaltung der ^{11}B -Kernresonanzsignale einiger unsymmetrisch substituierter Borheterocyclen nahelegt. Da sich wie unter 3.4.3.5 erläutert, auch die ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen mit berechneten π -Ladungsdichten korrelieren lassen, besteht somit auch eine lineare Beziehung zwischen $\text{IE}_{\text{v},1}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werten.

3.4.3.3 Triazadiborolidine: Variation der N-Substituenten

Eine Variation der Stickstoff-Substituenten in 4-Stellung (Zentrum Z) in den B_2N_3 -Ringsystemen **37**–**56a** ändert die Ionisierungsenergien der bei C_{2v} -Molekülsymmetrie ausschließlich induktiv beeinflussbaren $a_2(\pi_3)$ -Orbitale nur unwesentlich; die ausgeprägteste Destabilisierung um 0.23 eV relativ zur NH-Verbindung **37** bewirkt der Donor $\text{Z} = \text{N-Sn}(\text{CH}_3)_3$ (**53**), während in **54** $\text{Z} = \text{N-B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ die der ersten Bande vorgelagerte Schulter bei ~ 7.2 eV vermutlich auf eine Ionisation des Diaminoboryl-Substituenten zurückzuführen ist¹⁵³), zumal eine Schulter nahezu gleicher Ionisierungsenergie auch im PE-Spektrum von **63** beobachtet wird (Abb.18,19,Tab.16). Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, daß eine Verdrillung von Substituenten aus der Ebene des Ringgerüsts ($\omega \neq 0^\circ$) die Molekülsymmetrie erniedrigt und damit neben induktiven Effekten auch die einer σ/π -Mischung die Lage des " $a_2(\pi_3)$ "-Orbitals energetisch beeinflusst. Dieses gilt insbesondere für die Verbindung **57**, in der der sperrige $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Substituenten mit "pyramidalem" Phosphor vermutlich aus der Fünfringebene herausgedreht ist. Aus diesem Grund besteht auch keine durchsichtige Relation zwischen den ersten Ionisierungsenergien von **57** und Tris(dimethylamino)phosphin $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$. Das $b_2(\pi_2)$ -Orbital der Verbindungen **37**, **3**, **42**, **52**, **53**, **54**, **56**, **57**, unterliegt demgegenüber konjugativen und induktiven Substituenteneffekten und sollte somit stärker beeinflusst werden. Wie die Ver-

schiebung der zweiten Bande in den PE-Spektren von **37**, **3**, **42**, **52** und **53** zeigt, ist dies in der Tat der Fall (Abb.17, Tab.16). Auch hier bewirkt wiederum der Trimethylstannyl-Substituent (**53**) die stärkste Destabilisierung mit 0.69 eV. Im Bis(dimethylamino)-Derivat **54** ordnen wir Bande (3) (8.66 eV) dem $b_2(\pi_2)$ -Orbital des Ringgerüsts zu; Bande (4) (9.1 eV) entspräche dann dem total bindenden Substituenten- π -Orbital¹⁵³). Ähnlich wie bei Variation der Bor-Substituenten^{2a)} unterliegen die beiden höchsten besetzten π -Orbitale auch in den an der Hydrazin-Brücke unsymmetrisch substituierten Diazadiborolidine **38**, **61** bis **64** sowohl induktiven als auch konjunktiven Substituenteneffekten. Hierbei erweist sich erneut die Trimethylstannylgruppe als wirksamster Donor, wobei relativ zu **38** das π_3 -Orbital um 0.46 eV, das π_2 -Orbital um 0.35 eV destabilisiert werden (Tab.16). Die stärkere Anhebung von π_3 gegenüber π_2 entspricht zudem einfachen störungstheoretischen Erwartungen auf Grund der relativen Größen der AO-Koeffizienten beider MOs. In der $B[N(CH_3)_2]_2$ -Verbindung **63** können analog **54** eine Schulter bei 7.29 eV sowie eine Bande im Bereich 8.1 - 8.6 eV in den PE-Spektren der $P(CH_3)_2$ - (**56**, **64**) und $As(CH_3)_2$ -Verbindungen (**56a**) belegen.

Bezüglich der Lage des $b_2(\pi_1)$ -Orbitals in Triazadiborolidinen hatten qualitative Argumente für die BH- und B-Halogen-Derivate sowie CNDO/S-Rechnungen ergeben, daß dieses im Bereich hochliegender σ -Orbitale auftritt (vgl. Zit. 2a). Demnach sollten im Pentamethyltriazadiborolidin **3** zwischen den $b_2(\pi_2)$ - und $b_2(\pi_1)$ -Orbitalen drei σ -Banden zu beobachten sein (Tab.16). Auch in den PE-Spektren der offenkettigen Diborylamine $R_2B-NH-BR_2$ mit vermutlich planarem Molekülgerüst jedoch aufgeweitetem BNB-Winkel, die nur ein BNB- π -MO aufweisen, finden sich mindestens drei Banden im Bereich <12 eV, die somit teils σ -Ionisationen zugeschrieben werden müssen¹⁷¹⁾. Die für **3** vom CNDO/S-Rechenverfahren für die Bande bei ~ 11.5 eV geforderte π_1 -Zuordnung erscheint daher sinnvoll. Bezüglich weiterer Argumente, die eine derartige Interpretation stützen, sei auf 3.4.3.4 verwiesen. Eine Verfolgung der Substituenteneffekte auf das $b_2(\pi_1)$ -Orbital in den übrigen Derivaten ist jedoch in Anbetracht der Bandenbreiten sowie der im Bereich 10-11 eV bereits zu erwartenden σ -Ionisationen des Substituenten (z.B. in **52**, **53**) kaum möglich.

3.4.3.4 Orbitalenergien

Setzt man die π -Resonanzintegrale der $B...XY...B$ -Bindung gleich Null, so können die berechneten Orbitalenergien in einigen Fällen an PE-spektroskopisch gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien Tab.18 von Molekülfragmenten überprüft werden. Gleichzeitig dienen sie umgekehrt als Basis für ein π -Wechselwirkungsschema, in dem B-Z-B- und XY-Molekülorbitale formal unter Einhalt der MOs fünfgliedriger Borheterocyclen mit Stickstoff und Schwefel im Ring kombiniert werden (Abb. 22).

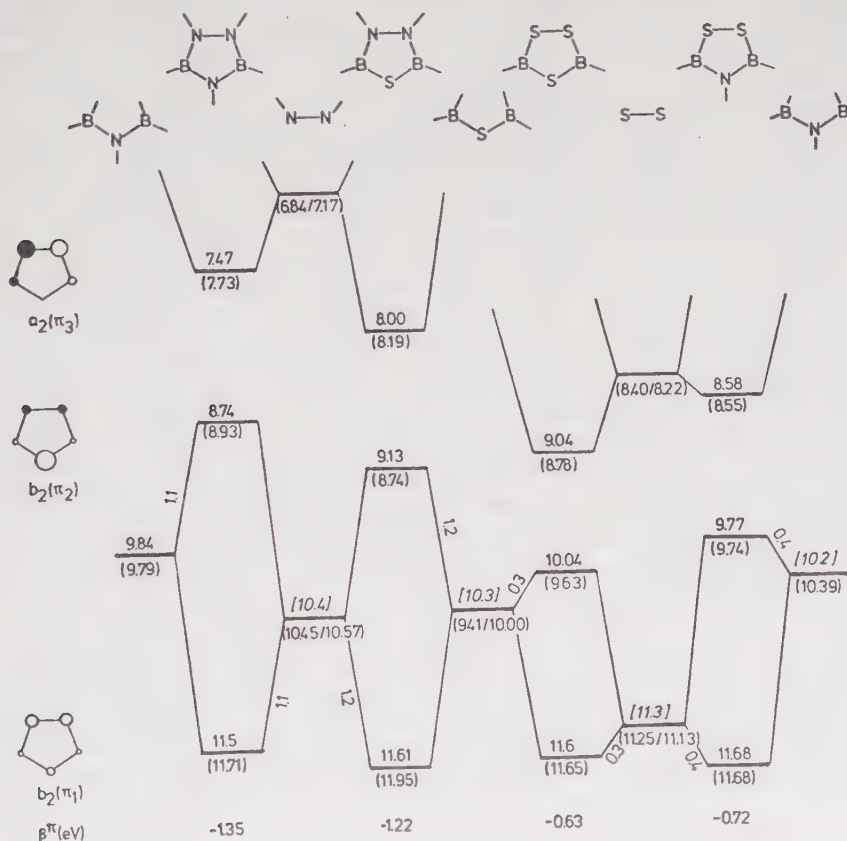
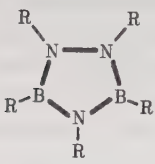
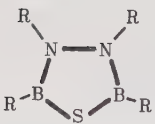
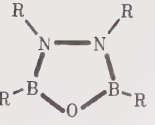
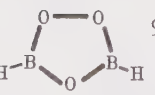


Abb. 22 π -Wechselwirkung in fünfgliedrigen Borheterocyclen (Werte in eV; in runden Klammern: CNDO/S-Orbitalenergien, in eckigen Klammern: Orbitalenergien bei symmetrischer Aufspaltung)

Tab. 18 Ionisierungsenergien und π -Orbitalenergien (Werte in eV)
von Trihetero-1.3-diborolidin B_2Y_2Z

	$a_2(\pi_3)$	$b_2(\pi_2)$	$b_2(\pi_1)$	
	3 7.47 7.73	8.74 8.93	(11.5) ^{α} 11.71	IE_V - ϵ -2
	23 8.00 8.19 (8.04)	9.13 8.74 8.94	11.61 ^{α} 11.95 11.79) ^{β}	IE_V - ϵ -2
	12 8.58 8.55 (8.59)	9.77 9.74 9.70	11.68 ^{α} 11.68 11.56) ^{β}	IE_V - ϵ -2
	10 9.04 8.78 (8.81)	10.04 9.63 9.69	(11.6) ^{α} 11.65 11.54) ^{β}	IE_V - ϵ -2
	66 7.88 7.76	10.47 10.51	12.6 ^{α} 13.48	IE_V - ϵ -2
	10b 11.68	12.87	16.84 ^{γ}	IE_V - ϵ -2

α) Zuordnung unsicher

β) Eingeklammerte Werte ohne Schwefel-3d-Orbitalberücksichtigung

γ) Nicht vermessen

Das Wechselwirkungsdiagramm der Abb.22 kann von links nach rechts mit Hilfe der Ionisierungsenergie des total bindenden BNB- π -Orbitals ($IE_v = 9.84$ eV), die dem PE-Spektrum des bicyclischen Fünfringsystems (48) entnommen wurde (vgl.(89),S.146), sowie der in 3.4.2.1 zugeordneten $b_2(\pi_1)$, (π_2) -Orbitalionisierungen (vgl.Tab. 16, 18) abgeleitet werden. Bei Annahme symmetrischer Aufspaltung der in Wechselwirkung tretenden Molekülorbitale sowie bei Vernachlässigung von unterschiedlichen induktiven und Winkeleffekten resultierend für die bindenden π -MOs der Teilsysteme Ionisierungsenergien, die sich direkt mit berechneten Werten vergleichen lassen. Auf Grund der annähernd symmetrischen Aufspaltung dieser in Wechselwirkung $b_2(\pi)$ -Orbitale liefert das Modell zusätzliche Argumente zur Zuordnung des total bindenden π_1 -Orbitals.

Die in Abb.22 mitaufgenommenen $a_2(\pi_3)$ -Orbitale der Fünfringsysteme sind im Vergleich mit den berechneten, antibindenden π -MOs der Dimethylhydrazin- (CNDO/S:6.84, 7.17 eV) bzw. Disulfid-Brücke (CNDO/S: 8.22 eV, 8.40 eV) durch π -Wechselwirkung mit hochliegendem Bor- π -Orbitalen stabilisiert. Auffallend ist hier die gute Übereinstimmung der für Fünfringsysteme berechneten Orbitalenergie (6.84 eV) und der PE-spektroskopischen Ionisierungsenergie ($IE_v = 6.83$ eV) eines semilokalisierten Dimethylhydrazin- $a_2(\pi)$ -Orbitals im sechsgliedrigen Ringsystem Hexamethyltetrazadiborin* (vgl.3.4.2, S. 185). Auch die Energiedifferenz von bindendem und antibindendem Orbital der unverdrillten Disulfid-Brücke (~ 2.9 eV) stimmt gut mit einer aus den PE-Spektren verdrillter Dialkylsulfide extrapolierten n+/n- Aufspaltung von ~ 2.5 eV überein¹⁹⁵⁾. Abb.22 zeigt weiterhin, daß bei sukzessiven Austausch von NR-Substituenten des Triazadiborolidins gegen Schwefel der stabilisierende bzw. destabilisierende Effekt auf B-Z-B- und XY-MOs und damit die π -Wechselwirkung in der Reihe $E \sim R > Z \sim E_s$ auf Grund des relativ zu BN-Bindungen geringeren π -Anteils der BS-Bindungen abnimmt. Die Parameter β^π (Abb.22), ein entsprechendes Maß für die Grösse der π -Wechselwirkung errechnen sich aus den zugehörigen Säkulargleichungen bei Einsetzen der Ionisierungsenergien linear-kombinierter Teilmoleküle (IE^{BZB} , IE^{XY}) und der IE_2^π -Werte der fünfgliedrigen Heterocyclus (Tab.18) nach (109)¹⁹⁶⁾:

$$\beta^\pi = - \sqrt{(IE^{BZB} - IE_2) (IE^{XY} - IE_2)} \quad (109)$$

3.4.3.5 Bindungsordnungen, Ladungsdichten und ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen

Analog den offenkettigen Bor-Stickstoff- und Bor-Schwefel-Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ ($\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{SCH}_3$)¹³⁸⁾ weist auch in cyclischen Bor-Verbindungen die BN-Bindung einen höheren π -Anteil als die BS-Bindung auf*, wie außer kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen¹⁵⁴⁾ sowie die Diskussion in 3.2.6 und 3.3 vor allem die Ladungsdichte-Bindungsordnungs-Diagramme (Abb. 23) deutlich zeigen. Demgegenüber sind die π -Bindungsanteile der NN- und insbesondere der SS-Bindung relativ gering. Aus diesem Grund erscheinen die berechneten π -Energieverluste bei Ringöffnung dieser XY-Bindungen gemäß den unterschiedlichen Bindungsordnungen zwar deutlich abgestuft, sind jedoch wesentlich kleiner als die aller übrigen π -Bindungen fünfgliedriger Borheterocyclen.

Bei sukzessivem Ersatz von N-CH_3 - gegen S-Substituenten **3-23-12-10** nimmt der π -Akzeptor- und σ -Donorcharakter des Bors deutlich ab. Weiterhin demonstriert Abb. 23, daß Stickstoff über wesentlich ausgeprägtere π -Donoreigenschaften als Schwefel verfügt (vgl.

Wie mehrfach berichtet^{138,150,151)}, lassen sich die CNDO/S- π -Ladungsdichten des Bors für eine große Zahl offenkettiger und cyclischer Bor-Verbindungen sehr gut mit chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kernresonanzsignale** korrelieren. Dies gilt auch (vgl. Abb. 24) für die hier diskutierten fünfgliedrigen Heterocyclen. Da sich andererseits auch die vertikalen Ionisierungsenergien der höchsten besetzten $a_2(\pi_3)$ -Orbitale mit den CNDO/S- π -Ladungsdichten am Boratom korrelieren lassen (Abb. 21), können somit $\text{IE}_{\text{v},1}$, q_{B}^{π} und $\delta^{11}\text{B}$ untereinander in Beziehung gesetzt und diese Korrelationen für Vorhersagen bei weiteren Verbindungen eingesetzt werden.

Die Beobachtung, daß lediglich die π -Ladungsdichten, jedoch nicht die Gesamtladungsdichten des Bors mit $\delta^{11}\text{B}$ eine Korrelation ergeben, findet eine einleuchtende Erklärung in der Annahme einer dominierenden Rolle des paramagnetischen Abschirmungsparameters σ_{p} bei der chemischen Verschiebung. Nach JAMESON und GUTOWSKY¹⁹⁸⁾ üben die Bor- π -Ladungsdichten einen entscheidenden Einfluß auf die mittleren Anregungsenergien, einen wesentlich zu σ_{p} beitragenden Term, aus. Wenn

*) Die in 189) postulierte abweichende Reihenfolge der π -Bindungsordnungen $\text{BO} > \text{BS} > \text{BN}$ bezieht sich auf einen Vergleich cyclischer und offenkettiger, strukturell verschiedener Verbindungen.

**) Bindungsindices nach 197); Schwefel-3d-Orbitale wurden vernachlässigt.

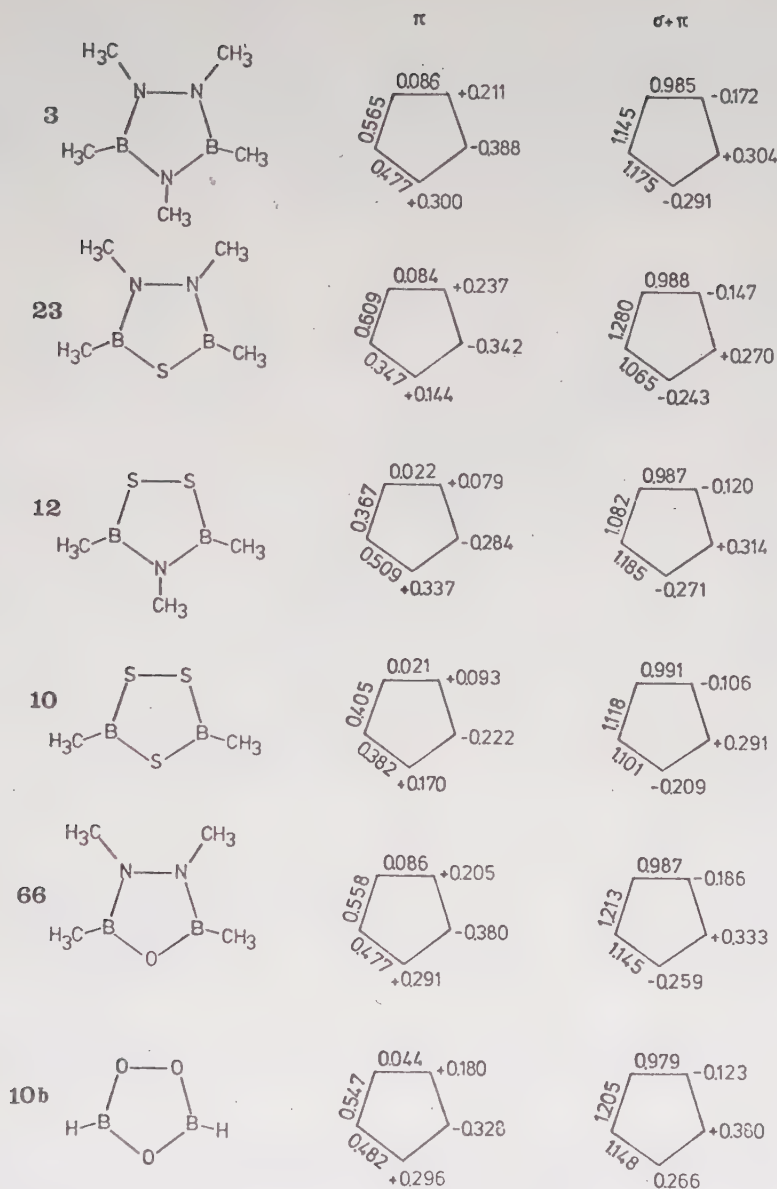


Abb. 23 CNDO/S-Ladungsdichten ($q^\pi, q^{\sigma+\pi}$) und -Bindungsordnungen ($p^\pi, p^{\sigma+\pi}$) in fñnfgliedrigen Borheterocyclen

dieses zutrifft, sollte sich auch eine Beziehung zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und den CNDO/S-Energiedifferenzen der höchsten besetzten (π -) und niedrigsten unbesetzten (π^* -) Orbitale ableiten lassen. Wie Abb. zeigt, ist dies in der Tat der Fall*. Darüberhinaus ist daher auch zu erwarten, daß nicht nur theoretisch berechnete $\pi\pi^*$ -Energiedifferenzen, sondern auch UV-spektroskopische $\pi\rightarrow\pi^*$ -Anregungsenergien einen vergleichbaren Trend erkennen lassen**. Nach CNDO/S-CI-Rechnungen sollten entsprechende Absorptionen im UV-Meßbereich ($<50000\text{ cm}^{-1}$) auftreten, wobei die zugehörigen $^1\text{A}_1$ -Zustände in der Regel aus ungemischten Konfigurationen hervorgehen.

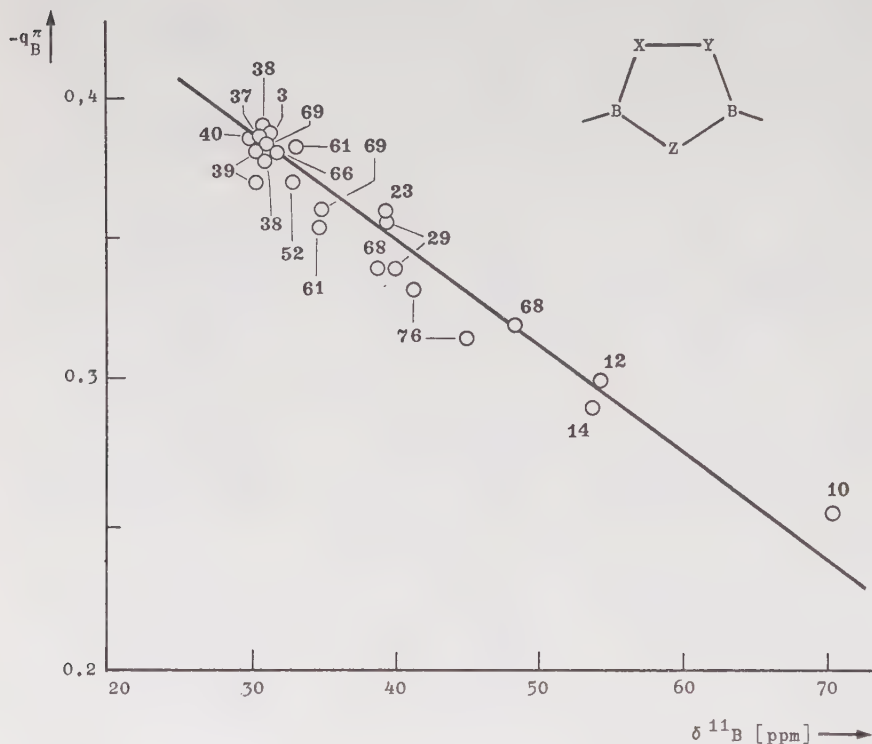


Abb. 24 Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und CNDO/S- π -Ladungsdichten q_{B}^{π} fünfgliedriger Borheterocyclen (vgl. Tab. 20, S. 212)

*) Eine Mittelwertbildung der vier $\pi\pi^*$ -Orbitalenergiedifferenzen der beiden höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale ergibt keine lineare Berechnung. In der Regel sind die in Abb. eingesetzten $\pi\pi^*$ -Werte jedoch deutlich von weiteren $\pi\pi^*$ -Differenzen energetisch abgesetzt.

**) Über den Versuch, Differenzen der ^{13}C -Kernresonanzverschiebungen von C=O- und C=S-Systemen mit deren $n\rightarrow\pi^*$ -Energieunterschieden zu korrelieren, berichten H.-O. KALINOWSKI und H. KESSLER¹⁹⁹⁾.

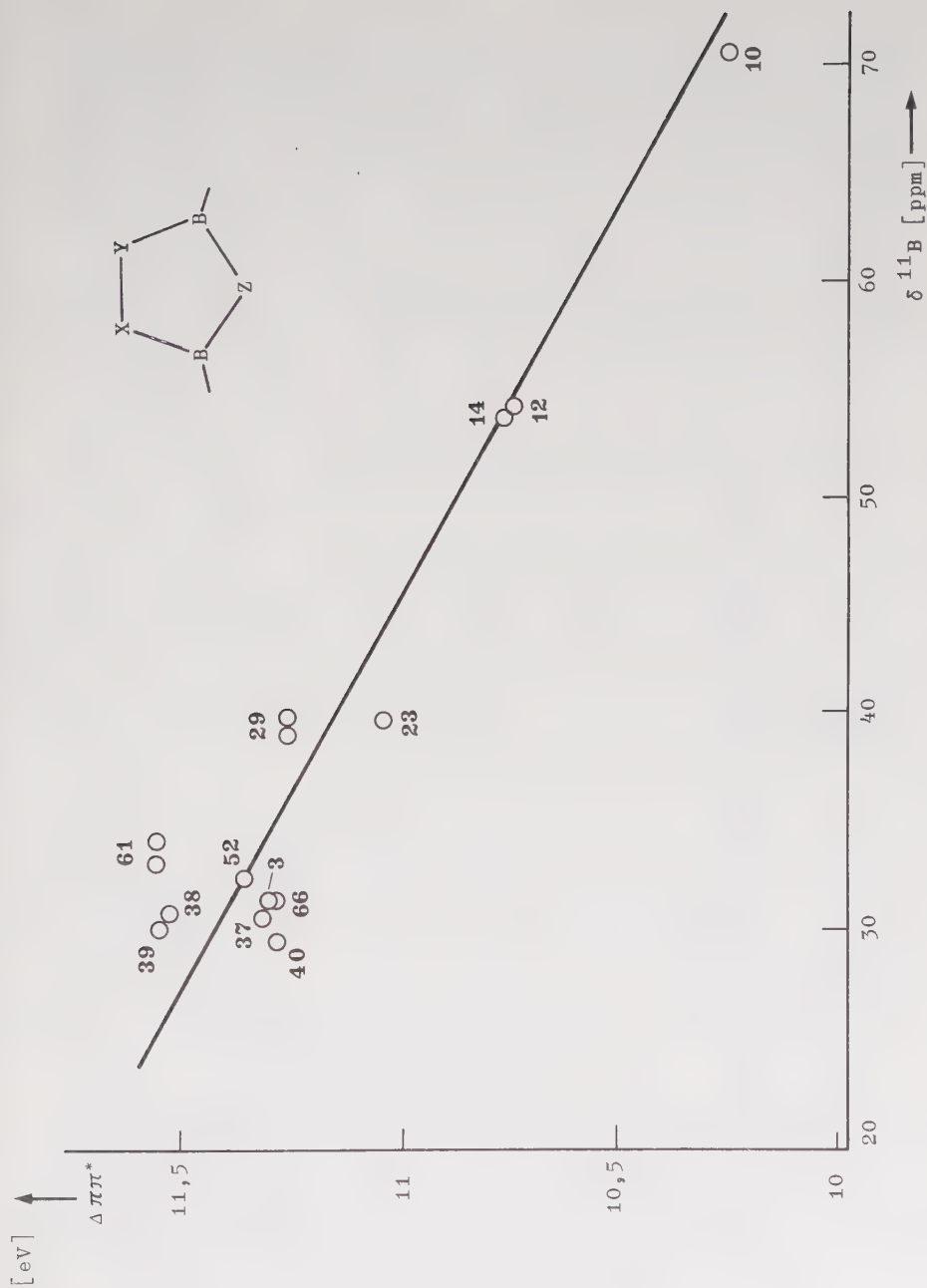


Abb. 25

Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und CNDO/S- $\pi\pi^*$ -Orbital-energiendifferenzen fünfgliedriger Borheterocyclen

Zusammenfassend ergibt somit für fünfgliedrige Borheterocyclen der Vergleich von experimentellen Meßgrößen, wie PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien (vgl. Tab.16,S.196) und kernresonanzspektroskopischen $\delta^{11}\text{B}$ -Verschiebungen (vgl. Tab.20,S.212) mit den Ergebnissen verschiedener Modellrechnungen - analog offenkettigen Verbindungen - einen höheren π -Charakter der BN- relativ zur BS-Bindung sowie eine Abnahme der π -Konjugation bei Ersatz von Stickstoff gegen Schwefel. Die Korrelierbarkeit von gemessenen und berechneten Daten ($\text{IE}_{\text{v},1}$, $\delta^{11}\text{B}$, q_{B}^{π} , $\Delta\pi\pi^*$) dient neben den gebotenen Interpretationshilfen einer Überprüfung des angewandten CNDO/S-Modells, das sich nicht nur zur Beschreibung eigenwert- sondern auch eigenvektorbezogener Größen bewährt.

3.4.4 Zusammenstellung der ^{11}B -Kernresonanzdaten

Wie die ^{11}B -Daten von Aminoboranen im Vergleich zu Hydrazinoboranen (Tab. 19) zeigen, wird die ^{11}B -Abschirmung in BN-Verbindungen durch induktive Effekte von Zweitsubstituenten am BN-Stickstoff kaum beeinflusst, zumal sich ^{11}B -Verschiebungen weitgehend mit der π -Ladungsdichte (q_{B}^{π}) korrelieren lassen (vgl. 3.4.3.5). Die gute Abschirmung in den Hydrazinoboranen, Typ ①, ② und ③ läßt sich daher bei planarem $\text{R}_2\text{B-NR}'_2$ -Gerüst ebenso wie bei den mit größeren Alkylresten am N substituierten Aminoboranen nur mit einer stärkeren σ -/ π - bzw. n -/ π -Wechselwirkung der aus der BN- π -Knotenfläche herausragenden CC- bzw. CN- σ -Bindungen oder der freien $\beta\text{N}(\text{p})$ -Elektronen mit den $\alpha\text{N}(\pi)$ -Elektronen erklären, welche unter Absenkung des π_3^* -Orbitals zu einer größeren $\Delta\pi\pi^*$ -Aufspaltung und damit zu einer höheren π -Ladungsdichte am Bor führt. Ebenso führt umgekehrt eine stärkere σ -/ π -Wechselwirkung von CC- σ -Bindungen mit dem $\text{B}(\text{p}_z)$ -Orbital, z.B. durch $\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Substitution am Bor, unter Absenkung des π^* -Orbitals zu einer Verringerung der $\Delta\pi\pi^*$ -Aufspaltung und damit zu einer Entschirmung des Bors¹³⁶⁾.

In Tab. 20 sind die zur Zeit verfügbaren NMR-Daten von 1.2.4-Trihetero-3.5-diborolidinen, sowie der sila-, phospho- und carba- Homologen zusammengestellt. Die relativ gute Abschirmung der Triazadiborolidine mit $\delta^{11}\text{B}$ um - 31 ppm, die trotz eines N:B-Verhältnisses von 1.5:1 und trotz einer in den Fünfringen gegenüber 120° auftretenden Verengung des NBN-Bindungswinkels mit der Abschirmung nicht-cyclischer und planarer BN_2 -Systeme vergleichbar ist, spricht für eine verstärkte Delokalisation und BN-Wechselwirkung in den 6π -Hückelsystemen, die

Tab.19 NMR-Daten von B-Methyl-hydrazinoboranen im Vergleich mit homologen Aminoboranen

Typ ^{λ)}	Verbindung ^{α)}	Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\kappa)}$	$\delta^{14}\text{N}^{\kappa})/\Delta\delta^{14}\text{N}^{\epsilon)}$	$\delta^1\text{H}^{\kappa)}$	
					MeB	MeN
⑤	$\text{B}(\text{NH}-\text{NMe}_2)_3$		-23.1	(a) +273 11 (b) +317 3	-	-2.32(N) ^{γ)}
(c)	$\text{B}(\text{NH}-\text{CHMe}_2)_3$		-23.3	+326 9	-	- ^{γ)}
	$\text{B}(\text{NHMe})_3$		-24.6	+352 19	-	-2.31 ^{θ)}
	$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$		-27.3	+365 2	-	-2.50 ^{θ)}
②	$\text{MeB}(\text{NH}-\text{NMe}_2)_2$	9	-30.8	(a) +248/ 36 (b) +314 6	-0.07	-2.34(N) ^{γ)}
(b)	$\text{MeB}(\text{NH}-\text{CHMe}_2)_2$		-30.7	+293 42	-0.19	^{θ)}
	$\text{MeB}(\text{NHMe})_2$	4b	-31.7	+351 20	-0.01	-2.52 ^{θ)}
	$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$		-33.6	+340 27	-0.15	-2.64
⑩	$\text{MeB}(\text{NMe}-\text{NMe})_2\text{BMe}$	5	-32.2	+265 36	-0.11	-2.72
①	$\text{Me}_2\text{BNH}-\text{NMe}_2$		-45.5	(a) +217/ 67 (b) +309 11	-0.30 -0.09	-2.36(N) ^{γ)}
(a)	$\text{Me}_2\text{BNH}-\text{CHMe}_2$		-45.3	+259 76	-0.20 0.03	- ^{γ)}
	Me_2BNHMe		-45.7	+282 89	-0.20	-2.64 ^{θ)}
	Me_2BNMe_2		-44.6	+296 71	-0.25	-2.75 ^{θ)}
⑥	$\text{Me}_2\text{BNMe}-\text{NMeBMe}_2$	21	-45.4	+218 83	-0.28 -0.20	-2.85
	$\text{Me}_2\text{BNH}-\text{NHBMe}_2$ ^(dim)	20 20a	-45.7 (-2.0)	br.	-0.21	-
⑤	$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{N}-\text{NMe}_2$ ^{ζ)}	21a	-23.0 ^{β)}	-	-0.14	-2.74 ^{ζ)}
(e)	$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NH}$		-56.1	-	-0.52	- ^{θ)}
	$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$		-58.5	+244	-0.58	-2.89 ^{θ)}
①	$\text{MeB}(\text{SMe})\text{NH}-\text{NMe}_2$ ^(dim)	8 8a	-43.9 (-11.0)	-	-0.53 -0.39	-2.41 (-2.70/-2.78)
(a)	$\text{MeB}(\text{SMe})\text{NH}-\text{CMe}_3$	8d ^{η)}	-43.3	-	-0.57 -0.40	-
	$\text{MeB}(\text{SMe})\text{NMe}_2$		-43.7	+292 75	-0.51	-2.71 -2.80
⑥	$(\text{MeB}(\text{SMe})\text{NMe}-)_2$	22	-45.0	br.	-0.52 -0.47	-2.91 -2.84

α) Me = CH₃, Et = C₂H₅; LM: CCl₄ oder CH₂Cl₂; br.: zu breit

β) Austauschsignal

η) Vergleiche Zit.8a)

γ) Vergleiche Zit.130)

θ) Vergleiche Zit.101,56,124)

ζ) Vergleiche Zit.133)

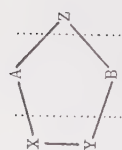
κ) Standard: BF₃·OEt₂ (ext.)

ε) Differenz bezügl.
der freien Base

HNO₃ (ext.)

TMS (int.)

λ) Vgl. Schema 16,S.65



Tab. 20 NMR-Daten der Bor-Fünfringheterocyclen

Triazadiborolidine (E)		Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		Z	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Bemerkung	LM	Lit.
			X Y	A B						
MeN MeN	NMe	3	-3.00	-0.32	-2.80	-31.5	+280		A/B	17,154, 155)
MeN MeN	NH	37	-3.02	-0.31	-4.60	-30.6	+273(2) +328(1)		A	17,154, 155)
MeN MeN	N ₂	27	-3.07	-0.16	—	-30.6			A	
MeN MeN	NMe ₃	42	-2.97	-0.49	-1.32	-30.6			A	154)
MeN MeN	NSiMe ₃	52	-3.00	-0.38	-0.19	-32.5	+264		A	154)
MeN MeN	NSnMe ₃	53	-2.95	-0.43	-0.43	-32.4			A	154,33)
MeN MeN	NPh	46	-3.10	-0.35	-7.02	-31.2			A/F	
MeN MeN	NNHMe	26	-2.98	-0.36	-2.50D(3) -3.45Q(1)	-30.6			A	
MeN MeN	NNMe ₂	25	-2.96	-0.43	-2.62 -2.66	-30.8	+277		A	154,155)
MeN MeN	NPMe ₂	56 (-3.02THF)	-2.85 (-3.02THF)	-0.55	-1.28D ^a	-31.0		$\delta^{31}\text{P}$ -119	C	154)
MeN MeN	NP(NMe ₂) ₂	57	-3.03	-0.47	-2.40D ^{\beta}	-32.3		$\delta^{31}\text{P}$ -19	A	154)
MeN MeN	NB(NMe ₂) ₂	54	-2.97	-0.19	-2.51	-31.3	+249	$\delta^{11}\text{B}$ exo-cycl. -29.1	A	154)
						^a) J = 5.6 ^{\beta}) J = 9.7				

N-Äthyl- und N-Phenyl- und B-Phenyl-Derivate									
MeN MeN	BMe BMe		55	-3.07	-0.26	-2.46(3) -3.16(2)	-30.7	A	154)
MeN MeN	BMe BMe	NLi	51	-2.93	-0.26	-	-34.5	E+D	154)
(MeN MeN)	BMe BMe	N)Hg (33)		-2.90	-0.44	-	-32.1	C	33)
(MeN MeN)	BMe BMe	N)2Fe (33)		-2.80	-0.38	-	-29.0	C	33)
MeN MeN	BMe BMe	NHgMe (33)		-2.90	-0.40	-0.31	-32.9	C	33)
MeN MeN	BMe BMe	NASMe2 (33)	56a	-3.06 (-2.80)	-0.45 -0.53	-1.25 -1.17)	-31.8	C (A)	33)
MeN MeN	BMe BMe	NBMe2 (33)					-32.4	-61.5 (exocycl.) nicht isoliert	33)
EtN EtN	BMe BMe	NEt	41	-3.32Q(2) -0.93T(3)	-0.32	-3.17Q(2) -1.02T(3)	-32.2	A	155)
PhN PhN	BMe BMe	NMe	44	-7.0 M	-0.54	-2.92	-34.5	A/F	155)
PhN PhN	BMe BMe	NH	43	-7.0 M	-0.52	-	-34.4	A/F	155)
PhN PhN	BMe BMe	NPh	45	-7.0 M	-0.58	-7.00 M	-33.3	A/F	
MeN MeN	BPh BPh	NMe	47	-3.20	-7.42 M	-2.93	-30.5	A/F	
MeN MeN	BPh BPh	NH 7)	1	-3.32	-7.42 M	-	-29.8	A	68)
MeN MeN	BPh BPh	NLi 129, 68)		-3.20		-	-36.2	E+D	129)

Fortsetzung Tab.20

X Y	A B	Z	Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Bemerkung	LM	Lit.
(MeN) (MeN)	BPh BPh	N ₂ Fe	68	X Y	A B	Z				68
MeN MeN	BPh BPh	NFeCl	68	-3.31		-			G	
				-3.35		-			G	68
1-H-Derivate										
PnN HN	BPh BPh	NNHPh	4)							
MeN HN	BPh BPh	NNHMe	7	-3.15(3) -5.83(1)	-7.3	-2.48D(3) -3.83Q(1)			C	4)
MeN HN	BMe BMe	NNHMe	6	-3.00 -5.27	-0.35 -0.37	-2.57D(3) -3.30Q(1)			A	3)
MeN HN	BMe BMe	NMe	38	-3.04 -5.08	-0.30 -0.28	-2.80			A	3)
MeN HN	BMe BMe	NH	39	-2.93 -5.28	-0.31 -0.28	-30.8 -30.1			A	17, 154)
1-substituierte Triazadiborolidine										
MeN Me ₃ SiN	BMe BMe	NMe	61	-3.11 -0.25	-0.29 -0.37	-2.76			A	154)
MeN Me ₃ SnN	BMe BMe	NMe	62	-3.06 -0.38	-0.30	-2.80			A	154)
MeN Me ₂ PN	BMe BMe	NMe	64	-3.06 -1.29D ^a	-0.30 -0.55D ^b	-2.71		$\delta^{31}\text{P}$ -114.5	C	154)
(MeN) ₂ PN	BMe BMe	NMe	65	-3.21 -2.42D ^c	-0.29 -0.55D ^e	-2.76		$\delta^{31}\text{P}$ -15 ppm	A	154)
(MeN) ₂ BN	BMe BMe	NMe	63	-2.85 -2.55	-0.25 -0.30	-2.80			A	154)

a) J = 6.7 b) J = 2.0 c) J = 9.8 e) J = 2.6

B-funktionelle Derivate				-3.00	(-29.5) _D -26.1	J _{B-H} =147	(A) B	154)
MeN MeN	BH BH	NMe	40					
MeN MeN	BC1 BC1	NMe	2a)	-2.86	-26.1		A	154)
MeN MeN	BBr BBr	NMe	2a)	-2.90	-24.9		A	154)
[MeN MeN]	{a)BF b)BF	NMe] ₂	2a)	-2.53	-24.9(a) -10.6(b)	(dim)	A	2a)
			2a)	-2.67	-26.1		A	154)
MeN MeN	BOMe BOMe	NMe	2a)	-2.16	-30.8		A	154)
MeN MeN	BSMe BSMe	NMe	50	-2.80	-28.7		A/C	154)
MeN MeN	BNMe ₂ BNMe ₂	NMe	2a)	-2.68				
1.5.4-Oxadiazaborolidine (Q)								
MeN MeN	BMe BMe	0	66	-0.37 -0.10(dim)	-31.5 -12.5(dim)	Austauschsignal bei -22 ppm	A	17)
MeN MeN	BPh BPh	0 69)		-7.41	-29.8		A	4)
1.3.4-Thiadiazaborolidine (R)								
MeN MeN	BMe BMe	S	23	-0.60	-39.3	+245	B/A	17)
EtN EtN	BMe BMe	S	67	-0.43	-40.5		A	
MeN MeN	BMe BEt	S	59	-0.61 -1.07	-38.8 -40.3		A	
MeN HN MeN	BMe BMe	S	29	-0.60 -0.61	-39.2 -39.8		A	
MeN MeN	BNMe ₂ BNMe ₂	S	105	-2.73	-35.0		A	

S	S	BMe ₂ BMe ₂	S	104	-	-2.82	-	-44.8	NMe ₂ , rotationsge- hindert: -2.78/-2.88	A
0	0	BMe	0	88)	10a	-	-0.56	-35.4		G
0	0	BH	0	90)	10b	-	-	-33.6±3		88)
S	S	BMe	S	13)	10	-	-1.20	-70.3		A
1.2.3.5-Diazaborolidin (W)										
MeN MeN	MeN MeN	B ^t B ^t	CH ₂	85	-2.53	-0.80 M	+0.29	-48.0	Austauschsignal -10.6(dim) bei -32 ppm	A
Verschiedene unsymmetrische Bor-Fünfringsysteme und Vergleiche mit Bor-freien Homologen										
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=O	NMe	91	-3.20 -3.20	-0.42	-2.85	-31.2		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=O	NH	92	-3.00 -3.07	-0.38	-8.1	-30.3		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=O	NPh	93	-3.03 -3.11	-0.42	-7.27 M	-30.1		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=S	NMe	94	-3.23 -3.63	-0.52	-3.18	-29.1		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=S	NH	95	-3.22 -3.58	-0.48	-	-28.6		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=S	NPh	96	-3.31 -3.72	-0.40	-7.37 M	-27.8		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=O	0	97	-3.05 -3.11	-0.48 -0.19(dim)	-	-32.2 -10.4(dim)	MeN- ¹ H-Signal -2.58(dim)	A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=S	0	98	-3.23 -3.60	-0.56	-	-31.4		A
MeN MeN	MeN MeN	BMe C=S	S	88	-3.41 -3.81	-0.76	-	-40.0		A
0 N	0 N	BMe CMe	S ^{*)}	103	-	-0.87 -2.39	-	-49.4		A/F

Fortsetzung Tab.20

X Y	A B	Z	Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		Z	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Bemerkung	LM	Lit.
MeN MeN	C=S C=S	S	90	X Y	A B	-	-			A	166)
MeN N	BMe CMe	NH	99	-3.90 -3.27 -	-0.44 -2.07	-8.87	-27.2			A	166)
MeN MeN	BMe CMe	N	100	-3.47 -3.8	-0.65 -2.72	-	-29.9			A	166)
MeN MeN	BMe CPh	N	101	-3.32 -3.38	-0.55 -7.31 M	-	-32.3			A	166)
(MeN MeN)	BMe C-	N) ₂	102	-3.37 -3.9	-0.55 -	-	-31.7			A	166)
MeN MeN	BMe SiMe ₂	NMe	15a)	-2.83 -2.55	-0.20 -0.15	-2.60	-33.8			A	15a)
MeN MeN	SiMe ₂ ¹ SiMe ₂	NMe ₂ ¹²⁾	82	-2.60	-0.06	-2.47	-	+346		A	12)
MeN MeN	BMe PMe	NMe	15)	-2.89 -2.53 D ^a	-0.21 -0.83 D ^b	-2.71 D ^c -	-31.4		$\delta^{31}\text{P} = 118.2$	A	15)
MeN MeN MeN	PMe PMe	NMe	137)	-2.92 D ^e	-0.93 T ^d	-2.64 T ^f	-	zu breit	$\delta^{31}\text{P} = 117.8$	C	137)
MeN MeN	BMe BSMe	NMe	2a)	-3.04 -3.08	-0.33 -2.17	-2.74	-31.7			A	2a, 167)
							$\alpha) J = 19$ $\beta) J = 6$ $\gamma) J = 12$ $\epsilon) J = 14.3$ $\zeta) J = 6.5$ $\eta) J = 11.1$				

*) **103**(C₂H₅PNOS) erhält man durch Umsetzung von CH₃C(Cl)=NOH mit **10** (2:1) in Ae. bei -40°C bei Zugabe von N(C₂H₅)₃

) Abkürzungen der Lösungsmittel (LM)		Abkürzungen der Substituenten
A	= CH_2Cl_2	Me = CH_3 (Methyl)
B	= --	Et = C_2H_5 (Äthyl)
C	= C_6H_6	Ph = C_6H_5 (Phenyl)
D	= THF	
E	= Hexan	
F	= Äther	
G	= CHCl_3	

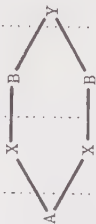
Tab. 21 NMR-Daten von Tetrazadiborin- und Tetrazaborin-Systemen

		Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Bemerkung	LM	Lit.
			X Y	A B					
MeN MeN	BMe BMe	5	-2.72	-0.11	-32.2	+265		A	
	NMe NMe ³⁾								
MeN MeN	BPh BPh	31	-2.82	-7.39	-32.4			A	
MeN MeN	BEt BEt	34	-2.72	-0.83 M	-33.0			A	
EtN EtN	BMe BMe	33	-2.98 Q -0.94 T	-0.13	-33.6			A	
PhN PhN	BPh BPh	32			-30.0			F	
MeN MeN	BH BH		-2.70 (dim) -2.63		-6.5 D		$J_{\text{B-H}} = 120$	A	3, 4, 2a 150)
MeN HN	BH HI		-2.53 (dim)		-2.9 D		$J_{\text{B-H}} = 97$		3, 4)
MeN MeN	BCl BCl		-2.84 (-2.72 D dim)		-27.3 (-9.8 dim)			A	2a, 150)
MeN MeN	BBr BBr		-2.89		-26.1			A	2a)
MeN MeN	BF BF		-2.60 (dim) -2.48		-6.25 D		$J_{\text{B-F}} = 40$	A	2a)
MeN MeN	BOMe BOMe		-2.67	-3.51	-25.8			A	2a)

MeN MeN	BSMe BSMe	NMe NMe	2a)	-2.86	-1.96	-34.5		A	2a,150)
MeN MeN	BNMe ₂ BNMe ₂	NMe NMe	2a)	-2.66	-2.53	-28.7		A	2a,150)
MeN MeN	SiMe ₂ SiMe ₂	NMe NMe	80	-2.61	-0.06		+280	A	
MeN MeN	PMe PMe	NMe NMe	137)	-2.84 D ^α	-1.45 D ^β		+295	δ ³¹ P -91	137)
Tetrazaborinane									
MeN MeN	BMe CH ₂	NMe NMe	36	-2.80 -2.67	-0.18 -3.75	-28.0		A	
MeN HN	BMe CH ₂	NMe NMe	35	-2.78 -4.53 T ^γ	-0.17 -3.72 D ^γ	-27.9 -2.82 -2.37		A	
MeN MeN	BF CH ₂	NMe NMe	2a)	-2.72 D ^ε -2.67 D ^ε	- -3.69	-21.0	J _{B-F} = -	A	2a)
				α)J = 13	β)J = 7.3				
				γ)J = 7.5					
				ε)J = 0.3					

Tab. 22

NMR-Daten von Heteroborazin-Abkömmlingen im Vergleich mit einigen nichtcyclischen Homologen

		Nr.	^1H [ppm]		^{11}B [ppm]	^{14}N [ppm]	Bemerkung	LM	Lit.
			X Y	A B					
Me_2Si	NMe	34) NMe	-0.01	-2.43	-0.01	-	+332	A	54, 136)
	NMe ₂								
MeB	NMe	15a) NMe	-0.30	-2.54	-0.08	-38.0		A	15a)
	NMe ₂								
MeB	NMe	129) NMe	-0.51	-2.58	-7.50	-38.6		A	129, 178)
	NMe ₂								
MeB	NMe	- NMe ₃	-0.28	-2.52	-0.13	-41.2	+301	A	178)
	NMe ₂								
MeB	NMe	- NMe ₂	-0.37	-2.59	-0.16	-38.2		A	85, 129)
	NMe ₂								
MeB	(CH ₂) ₂ N	136) (CH ₂) ₂ N	-0.26	-3.15	-0.12	-37.4	+307	A	176)
	NMe ₃								
Me_2Si	NMe	125) NMe	-0.16	-2.56	-0.33	-37.4	+289	A	128)
	NMe ₂								
Ph ₂ Si	NMe	129) NMe	-7.51	-2.51	-0.47	-37.0		A	129, 178)
	NMe ₂								
Me_2Si	NMe	- NMe ₂	-0.31	-2.72	-0.37	-52.5			15a)
	NMe ₂								
Me_2Si	NMe	S	-0.25	-2.72	-0.55	-46.3	+272	A	
	NMe ₂								

MeB	NMe NMe	BMe BMe	S	13	-0.63	-2.99	-0.72	-	-39.3(1) -48.2(2)	+242	A
MeB	NMe NMe	BMe BMe	NMe	4	-0.47	-2.87	-0.47	-2.87	-55.9	+271	A
MeB	NMe NMe	BMe ₂ BMe ₂	-	176)	-0.47	-2.85	-0.59	-	-36.5(1) -61.3(2)	+260	A 176)
Ph(S)P	NMe NMe	BMe BMe	NMe	79b	-7.33 M	-2.64 D ^a	-0.51	-2.87	-38.4	δ ³¹ P -72.0	A
Ph(S)P	NMe NMe	BMe BMe	S	79a	-7.33 M	-2.83 D ^b	-0.73	-	-48.0	δ ³¹ P -73.5	A
Ph(S)P	NMe NMe	BMe ₂ BMe ₂	-	176)	-7.50 M	-2.89 D ^c	-0.60	-	-55.5	+271 δ ³¹ P -82.0	176)
O=C	NMe NMe	BMe BMe	S	74	-	-3.15	-0.80	-	-49.0		A
S=C	NMe NMe	BMe BMe	S	71	-	-3.60	-0.93	-	-47.5	+211	A
O=C	NH NH	BMe BMe	S	73	-	-	-0.79	-	-48.5		A
S=C	NH NH	BMe BMe	S	72	-	-	-0.74	-	-47.8		A
MeB	NH NH	BMe BMe	S	15	-0.42	-	-0.65	-	-36.0(1) -48.5(2)	+250	A
MeB	NH NH	BMe BMe	NH	4a	-0.22	-	-0.22	-	-34.9		A
PhB	NMe NMe	BPh BPh	NMe	18	-7.4 S	-2.53	-7.4 S	-2.53	-36.9		A
PhB	NMe NMe	BPh BPh	S	17	-7.42 M	-2.86	-7.42 M	-	-30-45 (breit)		A
								$\alpha) J = 13.0$ $\beta) J = 13.0$ $\gamma) J = 14.1$			

zu einer Einebnung des Ringgerüsts führt, wie auch schon aus der Interpretation der PE-Spektren folgt (vgl. 3.4.3). Der Einbau von Sauerstoff anstelle von Stickstoff in der BNB-Brücke zeigt in Übereinstimmung mit einer nur schwachen HOMO/LUMO-Beeinflussung keine merkliche Veränderung. Hingegen bewirkt der Einbau von Schwefel gegen Stickstoff in den Thiadiaza- und Dithiaza-diborolidinen eine Entschirmung auf -40 bzw. -54 ppm, die sich auf eine geringere BS-Rückbindung und eine Absenkung des π^* -Orbitals zurückführen läßt, allerdings ist die Abschirmung deutlich besser als in den nicht cyclischen Homologen wie z.B. **24**. B-Phenylsubstitution führt zu einer ^{11}B -Hochfeldverschiebung gegenüber den Methyl-substituierten Derivaten. Andererseits wird bei Einführung von (-)M-Substituenten am Stickstoff eine mehr oder weniger starke Tieffeldverschiebung der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte beobachtet, dabei ist der Effekt einer Substituentenvariation an der Hydrazinbrücke im Vergleich zur Imino-Brücke etwa doppelt so groß, wie ein stärkerer Einfluß des π_3 -Orbitals (vgl. Schema 23) auf die ^{11}B -Abschirmung nahelegt. Ähnlich zeigt die Substitution eines Stickstoffs in der Hydrazinbrücke gegen Sauerstoff in **68** und **69** eine größere Entschirmung im Vergleich zu **66** und **23**, in der sich eine relativ schwächere BO- π -Wechselwirkung anzeigt. Die ^1H -Tieffeldverschiebung der NCH_3 -Protonen in der CH_3NNR - oder CH_3NO -Brücke im Vergleich zur B- NCH_3 -B-Gruppierung ist hauptsächlich induktiv zu interpretieren (vgl. auch die Sila- und Phospha-Homologen in Tab.20). Ohne merklichen Einfluß auf die π -Elektronendichte am Bor bleibt auch der Austausch einer der zwei >BCH_3 -Gruppen gegen eine >C=O - oder >C=S -Gruppierung im Ring.

In Tab.21 sind die NMR-Daten der nicht-planaren Tetrazadiborin-Systeme (vgl. 3.4.2, S.185) zusammengestellt, deren Boratome trotz eines höheren N:B-Verhältnisses von 2:1 schlechter abgeschirmt sind als bei den eben erwähnten Triazadiborolidinen. Die im Vergleich zu den B_2N_4 -Systemen bei den BN_4CH_2 -Systemen (Tetrazaborinane **35** und **36**) festgestellte Hochfeldverschiebung um +4 ppm, vergleichbar mit den Diazaborinane (BN_2C_3)²⁰⁴ erklärt sich aus einer planaren Einstellung des BN_2 -(τ)-Ringgerüsts infolge Abklappens des CH_2N_2 -(σ)-Ringgerüsts, das aufgrund seiner Fixierung im Ring über eine starke σ -/ π -Wechselwirkung die BN-Rückbindung in dem gegenüberliegenden, planaren Ringgerüst zusätzlich verstärkt.

Tab.22 vergleicht die NMR-Daten von Borazinen und Heteroborazinen mit nicht cyclischen homologen Verbindungen, aus denen sich die These eines Ringstromes in Borazinen, wie er von H.Vahrenkamp⁵⁶) diskutiert wurde, als zweifelhaft erweist.

3.4.5 Zusammenstellung der Massenspektren

Auf den Seiten 226 - 242 (Abb. 26 - 58) sind die Massenspektren der wichtigsten Vertreter der isolierten Fünf- und Sechs-Ringsysteme in Gegenüberstellung mit einigen schon früher beschriebenen Homologen abgebildet. Mit Ausnahme von **30** (Abb. 39), **12** (Abb. 54) und **14** (Abb. 57), die im Vergleich auch als 20eV-Spektren dargestellt sind, wurden hier ausschließlich die 70eV-Spektren berücksichtigt. Die Schwankungen der relativen Intensitäten, die sich aus mehreren Messungen und bei unterschiedlichem Verstärkungsfaktor ergeben, wurden ausgemittelt bzw. aussortiert. Der Anfang der Spektren wurde nur aus Platzgründen auf $m/e = 25$ gelegt. Entgegen der in vielen Literaturziten üblichen Konvention, wurde nicht der intensivste Peak, sondern in allen Fällen der Mutterpeak als Basispeak (100%) verwendet (bezogen auf die reine Kombination des häufigeren und schwereren ^{11}B -Isotops ohne Korrektur von Überlagerungen). Tochterionen, die in höherer Intensität auftreten, werden daher als 100% mit einem entsprechenden Multiplikationsfaktor dargestellt. Auf eine ins einzelne gehende Diskussion der Massenspektren muß in diesem Rahmen verzichtet werden, sie bleibt einer weiteren Publikation vorbehalten. Zusammenfassend wird festgestellt: Im Vergleich zu den Sechsringsystemen bilden die 6π -Fünfringsysteme in der Regel leichter oder stabilere Mutterionen, die oft Basispeak sind; dabei führt die Substitution von NR gegen O im Ring zu einer Abnahme und eine Substitution gegen den leichter ionisierbaren Schwefel zu einer Zunahme der relativen Intensität von M^+ . Bei Einfügung von mehr als einem O- oder S-Atome kommt es jedoch zu einer Schwächung der Gerüststabilität, aus der eine bevorzugte Ringspaltung zu offenkettigen Tochterionen folgt. Dem eigentlichen Ringabbau des Moleküls sind in der Regel R' -Radikal-Abspaltungen vorgelagert. Entsprechend der unterschiedlichen Polarisierung und Bindungsstärke ist eine BR-Spaltung gegenüber einer CR- und erst recht gegenüber einer NR-Spaltung bevorzugt ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}$). Eine Abspaltung von H aus einer CH_3N -Gruppe führt zu relativ stabilen $\text{CH}_2=\text{N}^+$ -Iminium-Kationen. Der Abbau eines Ringsystems ($\text{RBZ}=\text{RBXY}$) erfolgt unter Eliminierung basischer Ringbausteine X, Y oder $Z = \text{NR}, \text{O}$ oder S (Ringkontraktion) in manchen Fällen ins besondere bei S auch in protonierter Form HNR, HS oder gar H_2S als Neutralteilchen. Analog läßt sich auch die Abspaltung von XY z.B. als $\text{RN}=\text{NR}$ oder $\text{RNH}-\text{NR}$ bzw. als $\text{S}-\text{SH}$ nachweisen. Im allgemeinen überwiegt jedoch ein Abbau unter Eliminierung der dipolaren Neutralteilchen $\text{RB}=\text{Z}, \text{RB}=\text{Y}$ und $\text{RB}=\text{X}$ z.B. $\text{CH}_3\text{B}=\text{NCH}_3$ (m/e 55),

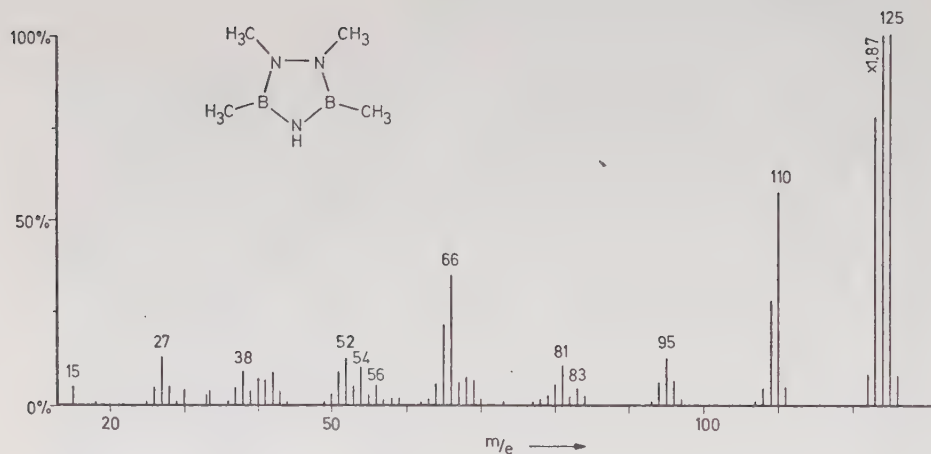


Abb. 26 70 eV-Massenspektrum von 1,2,3,5-Tetramethyl-triazadiborolidin **37**
 [m/e 125 = 100%]

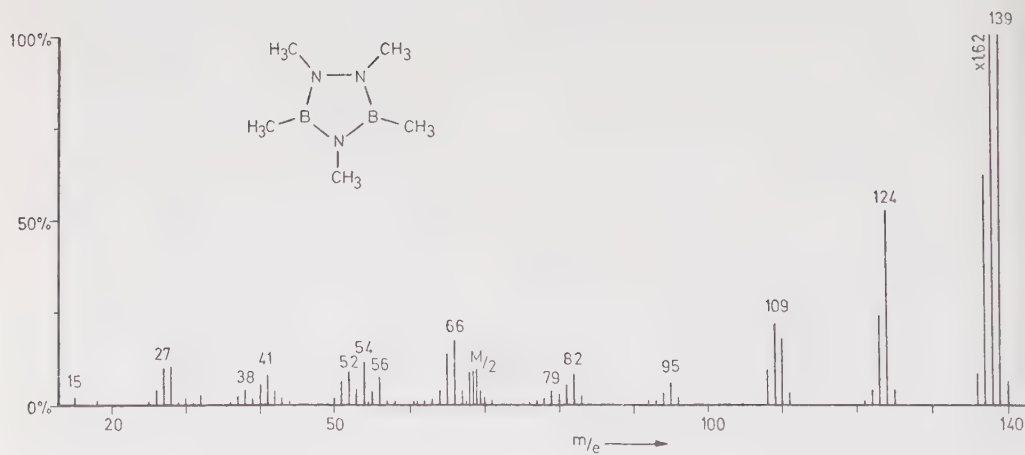


Abb. 27 70 eV-Massenspektrum von Pentamethyltriazadiborolidin **3**
 [m/e 139 = 100%]

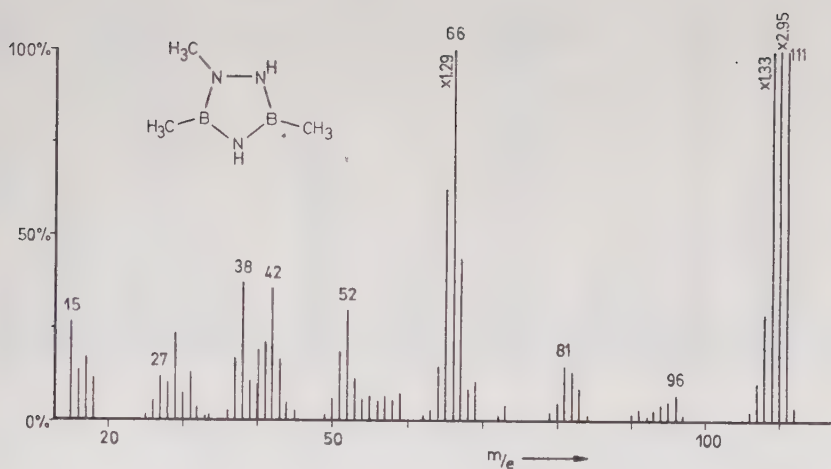


Abb. 28 70 eV-Massenspektrum von 2,3,5-Trimethyltriazadiborolidin 39
[m/e 111 = 100%]

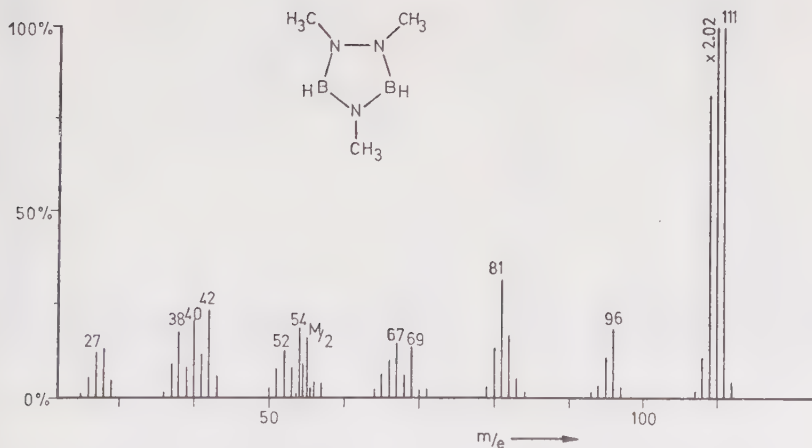


Abb. 29 70 eV-Massenspektrum von 1,2,4-Trimethyltriazadiborolidin 40
[m/e 111 = 100%]

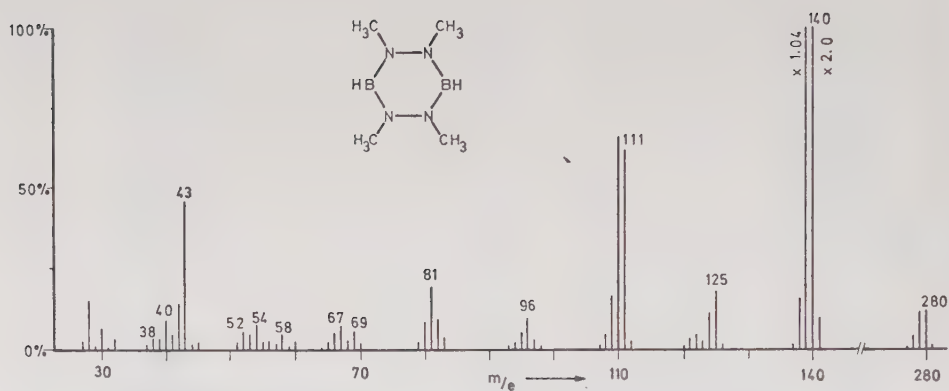


Abb. 30 70 eV-Massenspektrum von 1,2,4,5-Tetramethyltetrazadiborin ^{3,4)}
 [m/e 140 = 200%] - (m/e 280 Dimeres)

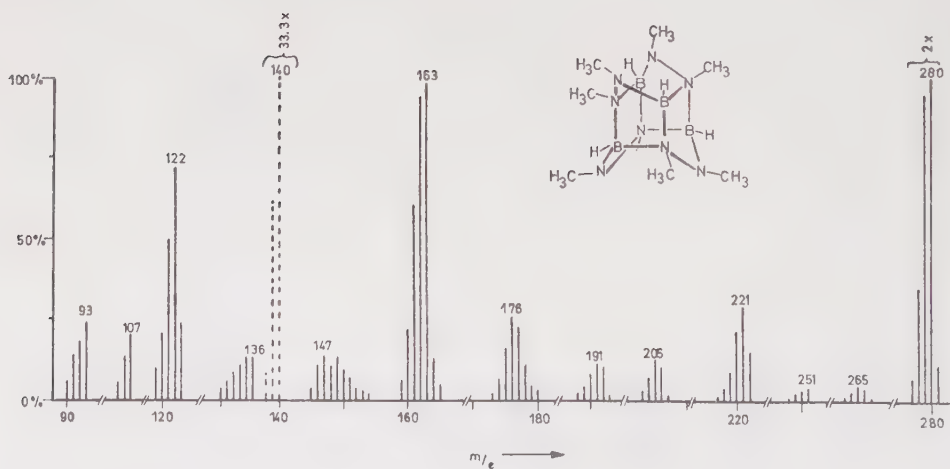


Abb. 31 70 eV-Massenspektrum des dimeren 1,2,4,5-Tetramethyltetrazadiborin ⁴⁾
 [m/e 280 = 200%] (vergrößerter Ausschnitt der Abb.

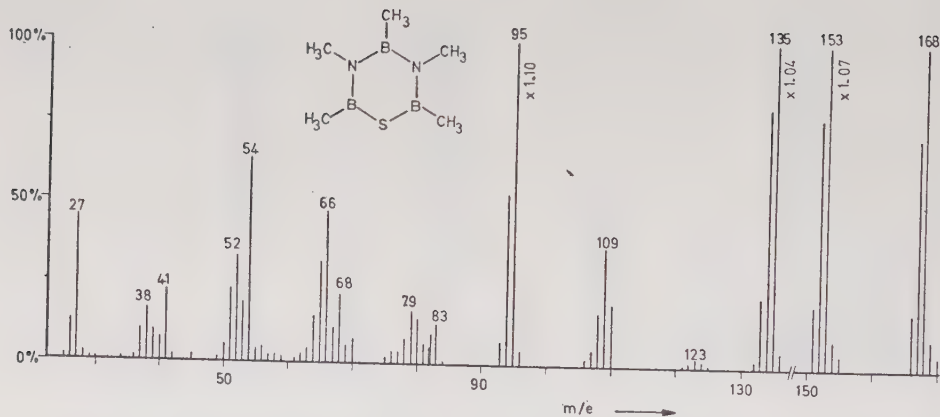


Abb. 34 70 eV-Massenspektrum von Pentamethyl-1,3,5-thiadiazatriborin **13**
 [m/e 168 = 100%]

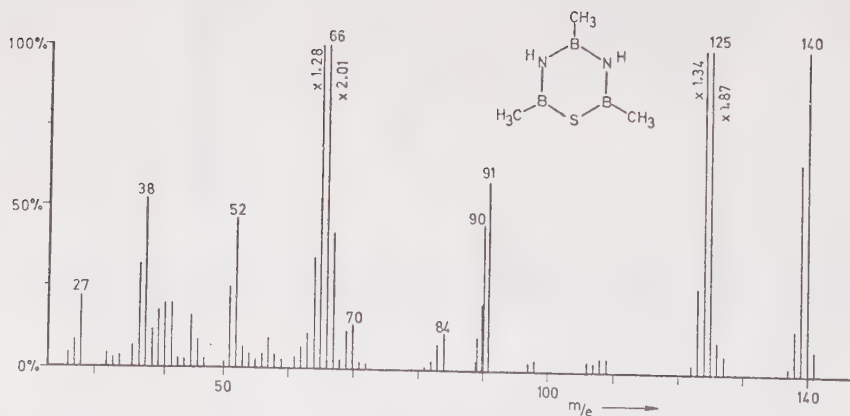


Abb. 35 70 eV-Massenspektrum von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-thiadiazatriborin **15**
 [m/e 140 = 100%]

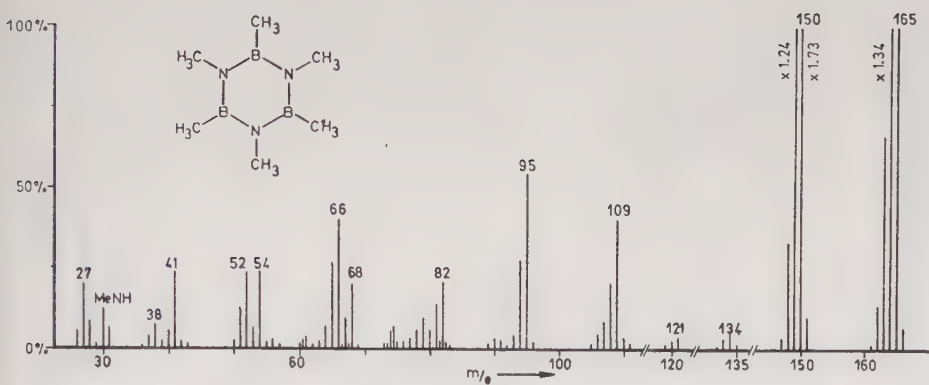


Abb. 36 70 eV-Massenspektrum von Hexamethylborazin 4
[m/e 165 = 100%]

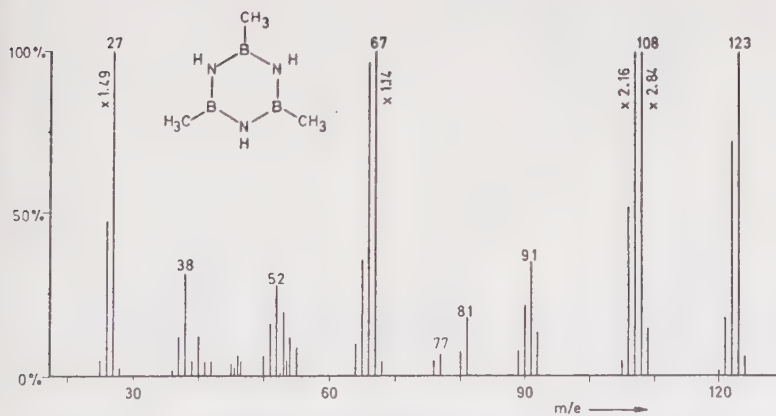


Abb. 37 70 eV-Massenspektrum von 2,4,6.-Trimethylborazin 4a
[m/e 123 = 100%]

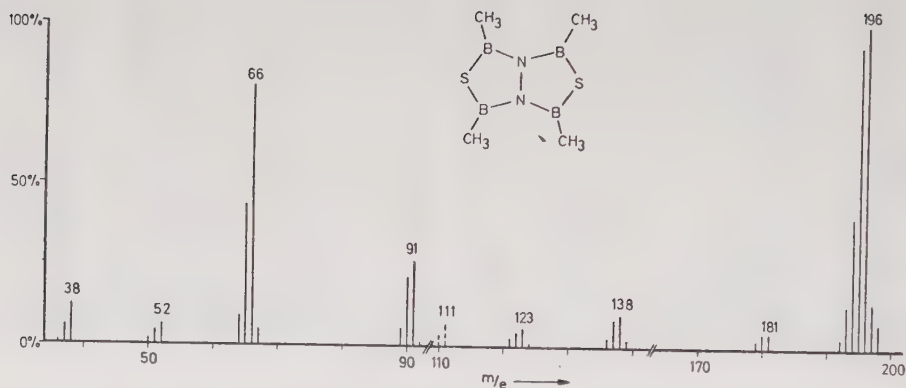


Abb. 38 70 eV-Massenspektrum von 3,7,1,5-Dithiadiazatetraboro-
bicyclo-[3.3.0]-octan **30**
[m/e 196 = 100%]

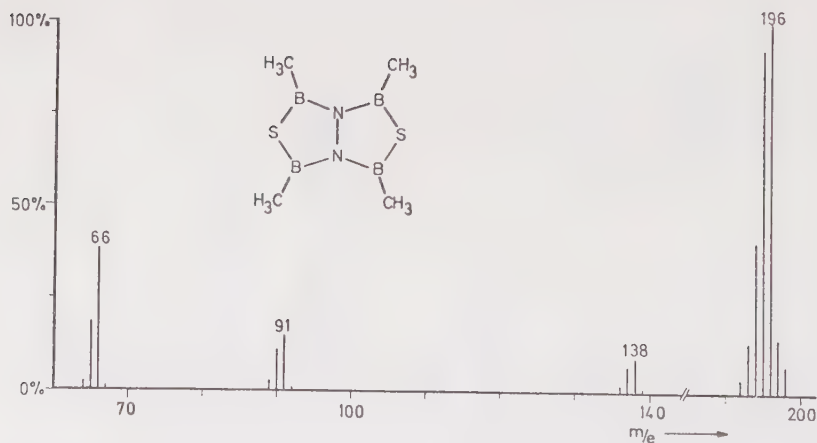


Abb. 39 20 eV-Massenspektrum von 3,7,1,5-Dithiadiazatetraboro-
bicyclo-[3.3.0]-octan **30**
[m/e 196 = 100%]

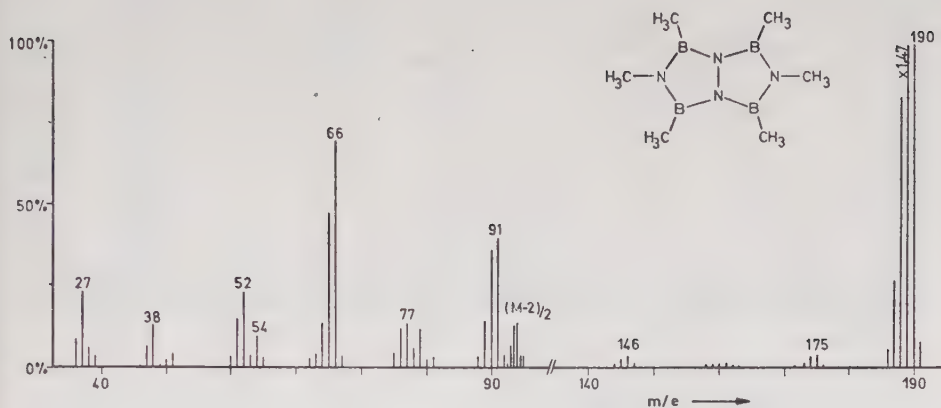


Abb. 40 70 eV-Massenspektrum von 1,3,5,7-Tetraazatetraborabicyclo-[3.3.0]-octan 48
[m/e 190 = 100%]

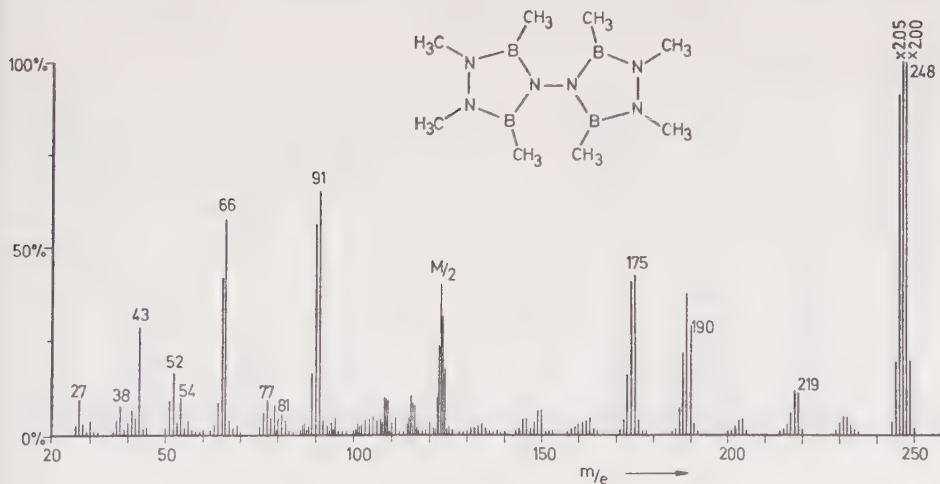


Abb. 41 70 eV-Massenspektrum von 4,4'-Bis(tetramethyltriazadiborolidinyl) 27
[m/e 248 = 200%]

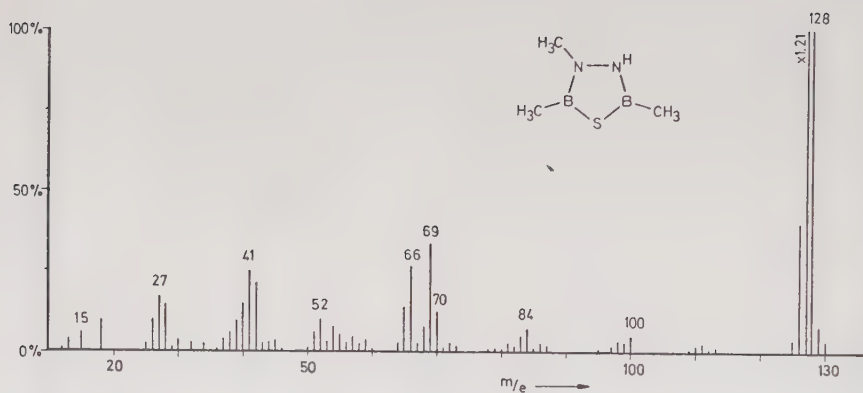


Abb. 42 70 eV-Massenspektrum von 2,3,5-Trimethyl-1,3,4-thiadiazadiborolidin 29
[m/e 128 = 100%]

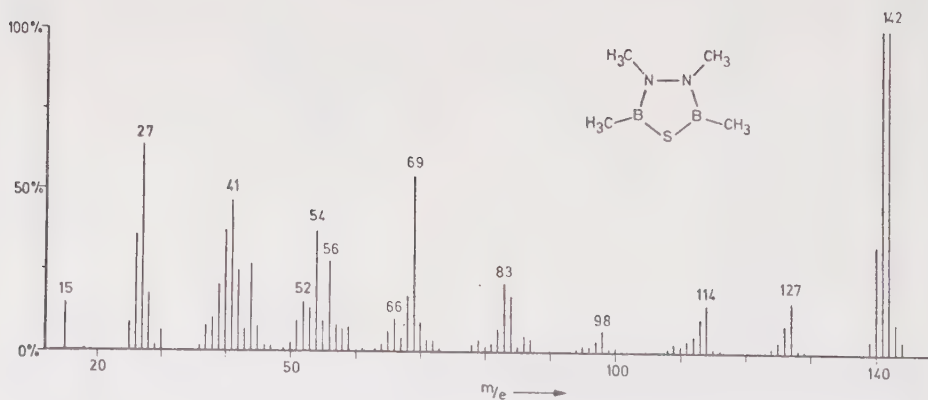


Abb. 43 70 eV-Massenspektrum von Tetramethyl-1,3,4-thiadiazadiborolidin 23
[m/e 142 = 100%]

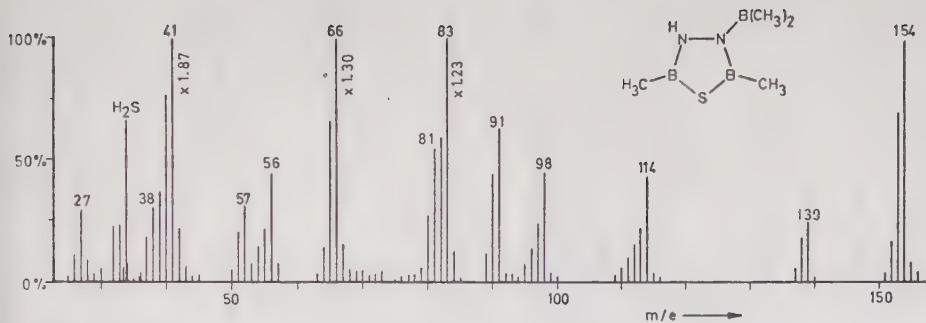


Abb. 44 70 eV-Massenspektrum von 4-(Dimethylboryl)-2,5-dimethyl-
1,3,4-thiadiazadiborolidin **75**
[m/e 154 = 100%]

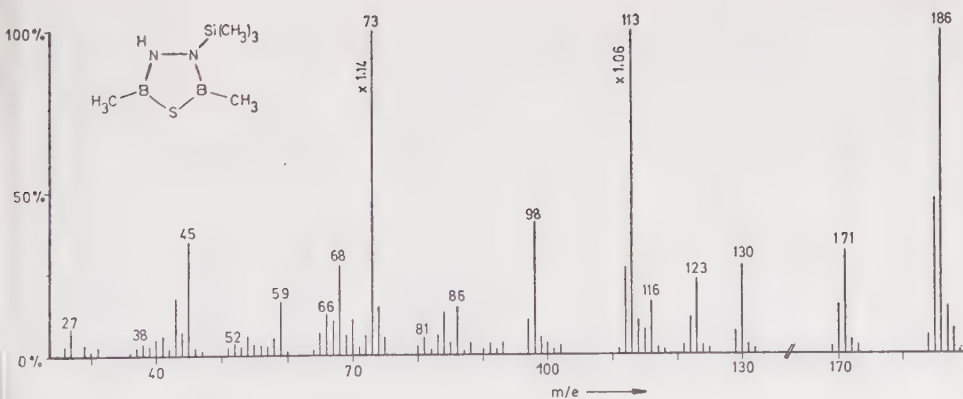


Abb. 45 70 eV-Massenspektrum von 4-(Trimethylsilyl)-2,5-dimethyl-
1,3,4-thiadiazadiborolidin **76**
[m/e 186 = 100%]

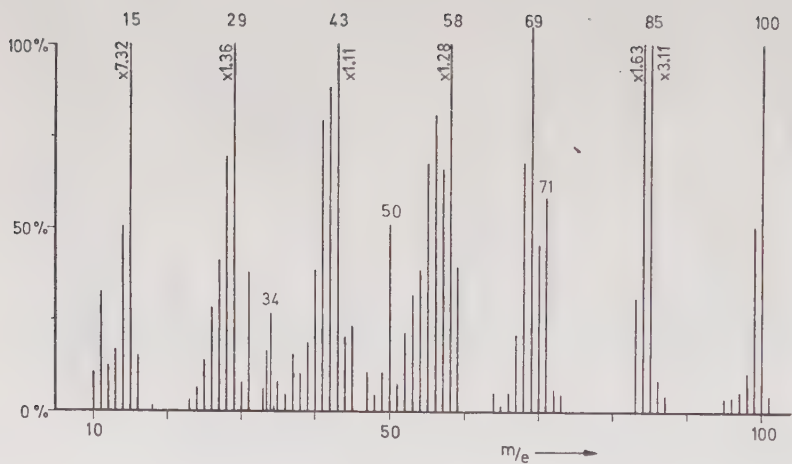


Abb. 46 70 eV-Massenspektrum⁸⁸⁾ von Dimethyltrioxadiborolan **10a**
[m/e 100 = 100%]

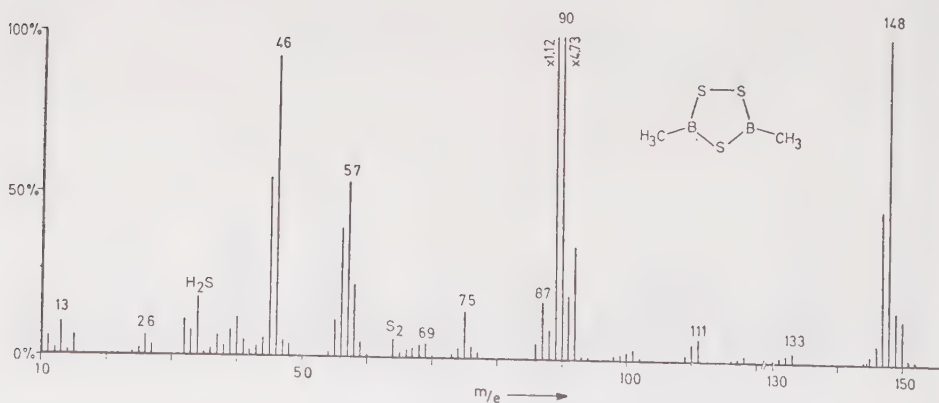


Abb. 47 70 eV-Massenspektrum von Dimethyltrithiadiborolan **10**
[m/e 148 = 100%]

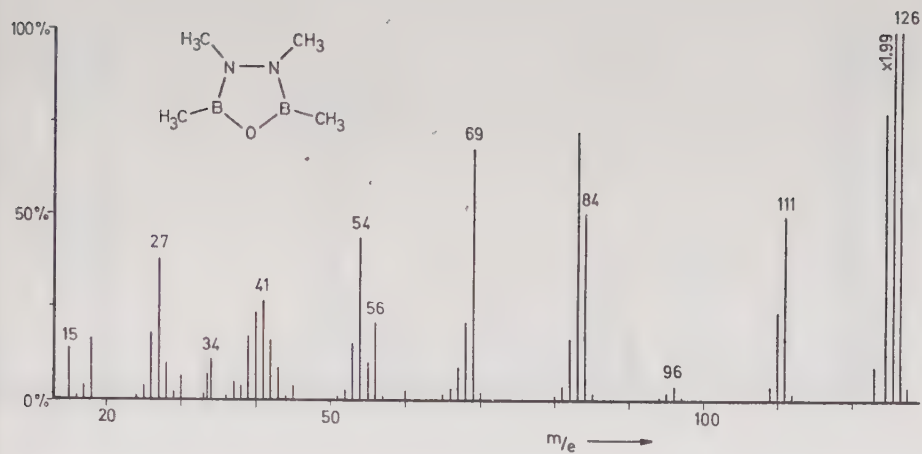


Abb. 48 70 eV-Massenspektrum von Tetramethyl-1.3.4-Oxadiazadiborolidin **66**
 [m/e 126 = 100%]

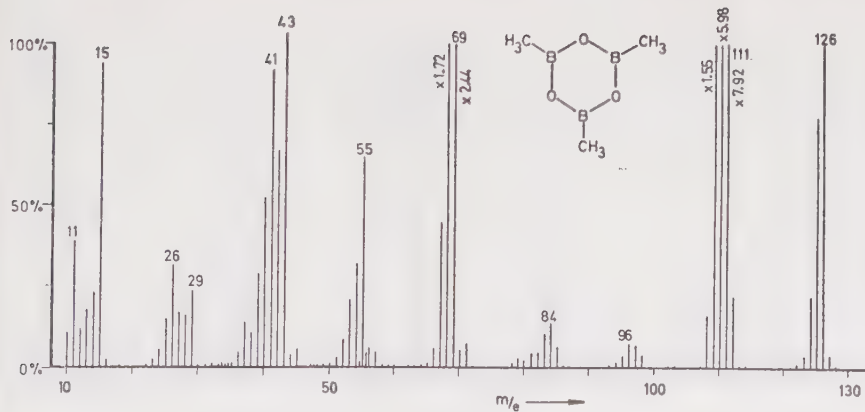


Abb. 49 70 eV-Massenspektrum¹⁵⁶⁾ von Trimethylboroxin **18**
 [m/e 126 = 100%]

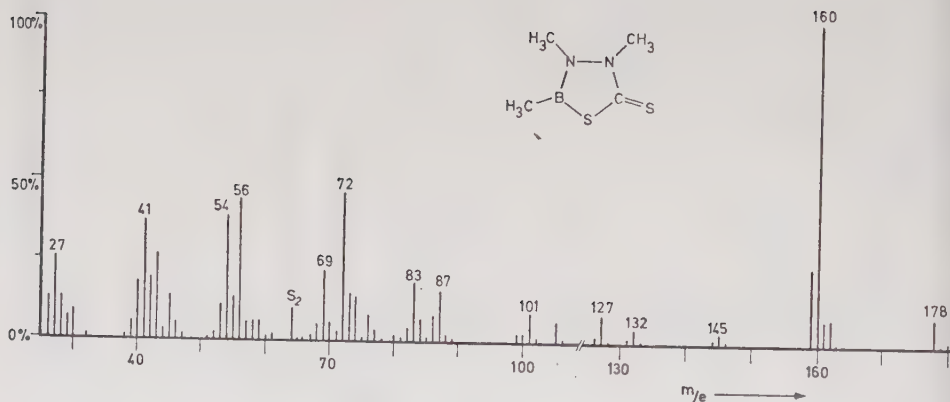


Abb. 50 70 eV-Massenspektrum von Trimethyl-1,3,4,2-thiadiazaborolidin-5-thion **88**
 [m/e 160 = 100%] (m/e 178 Verunreinigung durch Dimethyl-
 1,3,4-thiadiazolidin-2,5-dithion **90**)

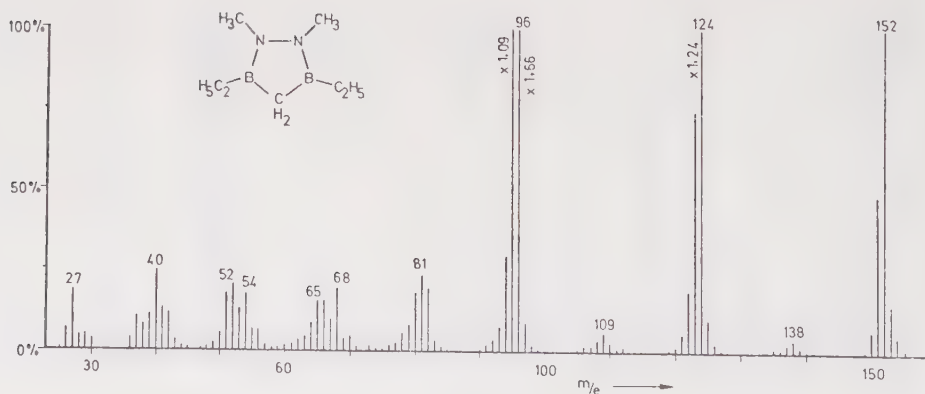


Abb. 51 70 eV-Massenspektrum von 1,2,3,5-Diazadiborolidin **85**
 [m/e 152 = 100%]

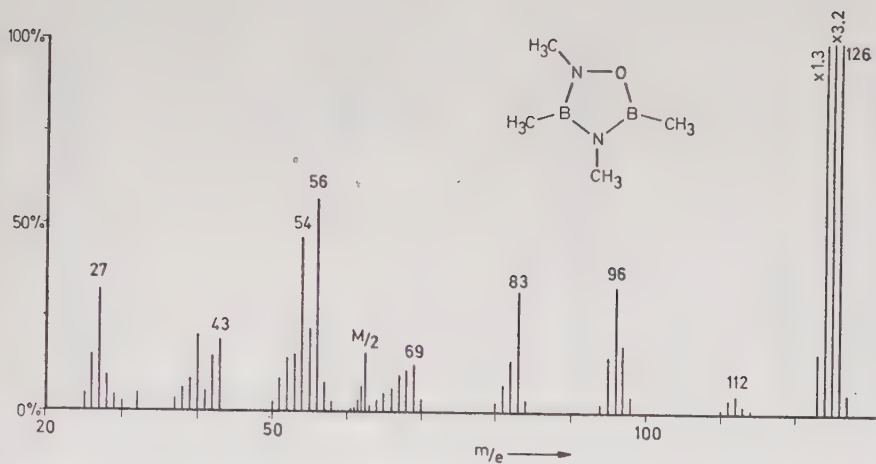


Abb. 52 70 eV-Massenspektrum von Tetramethyl-1,2,4-oxadiazadiborolidin **69**
[m/e 126 = 100%]

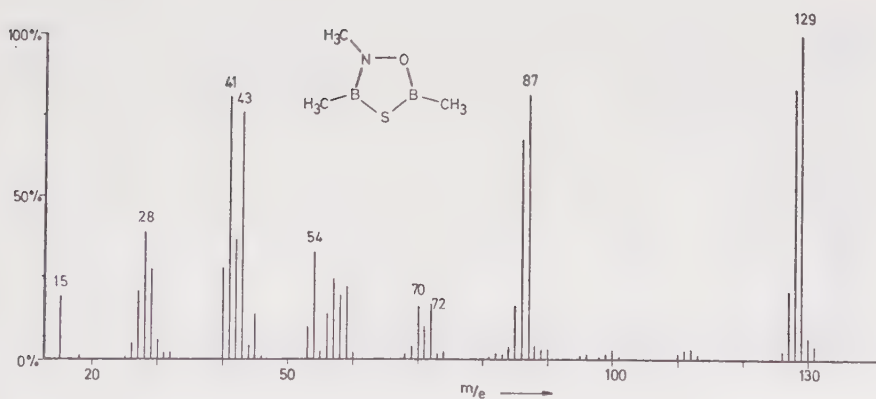


Abb. 53 70 eV-Massenspektrum von Trimethyl-1,3,5-oxathiazadiborolidin **68**
[m/e 129 = 100%]

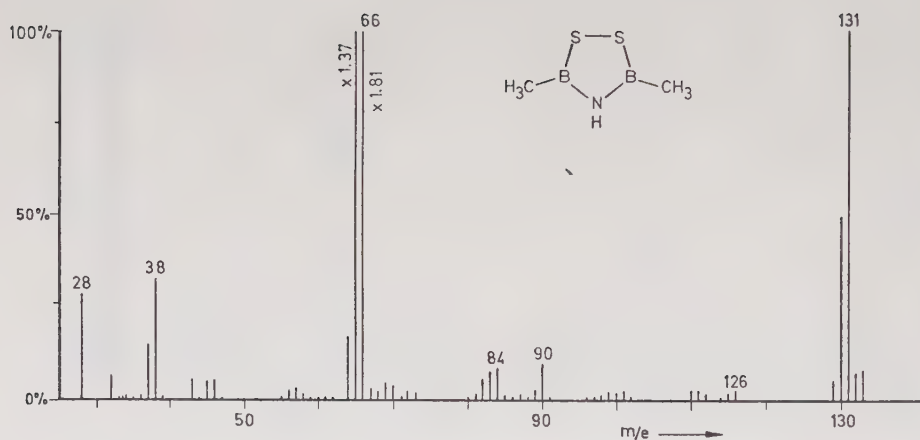


Abb. 54 70 eV-Massenspektrum von 3,5-Dimethyl-1,2,4-dithiazadiborolidin 14
[m/e 131 = 100%]

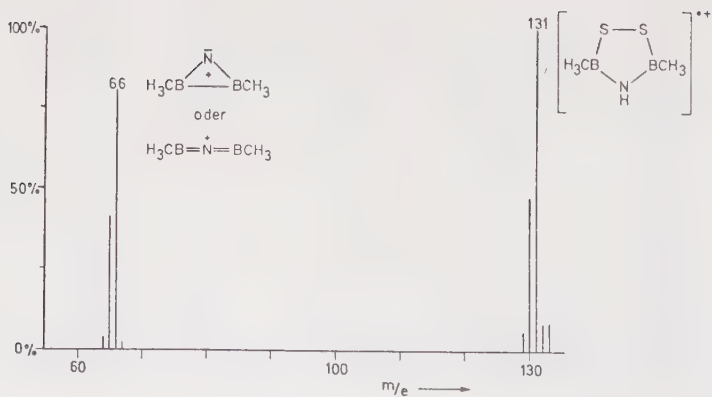


Abb. 55 20 eV-Massenspektrum von 3,5-Dimethyl-1,2,4-dithiazadiborolidin 14
[m/e 131 = 100%]

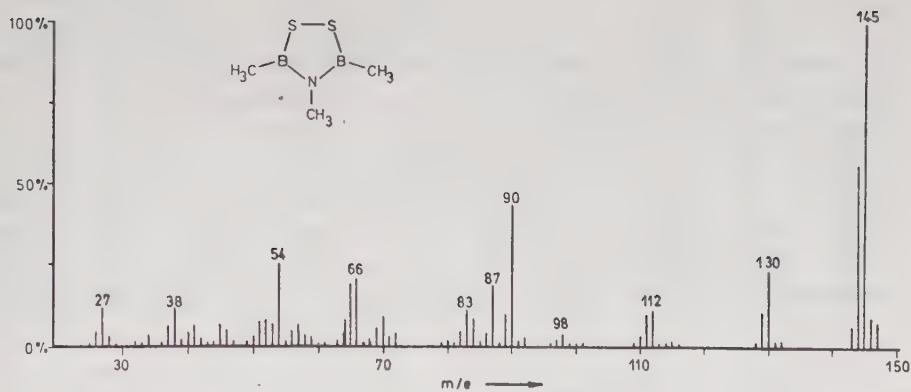


Abb. 56

70 eV-Massenspektrum von Trimethyl-1,2,4-dithiazadiborolidin 12
[m/e 145 = 100%]

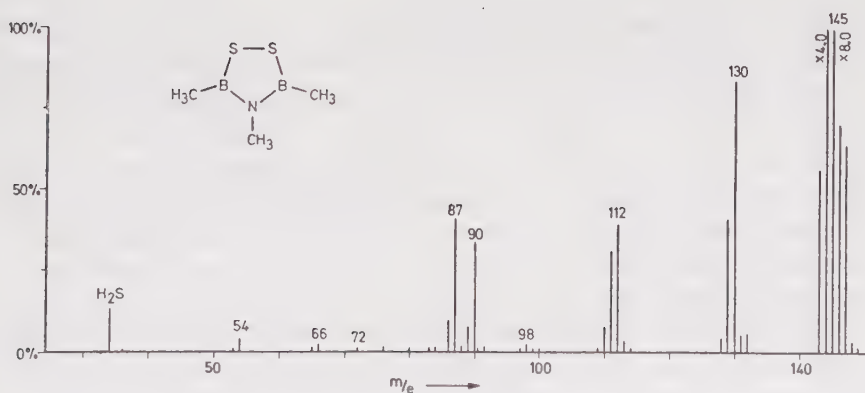


Abb. 57

20 eV-Massenspektrum von Trimethyl-1,2,4-dithiazadiborolidin 12
(m/e 145 = 800%)

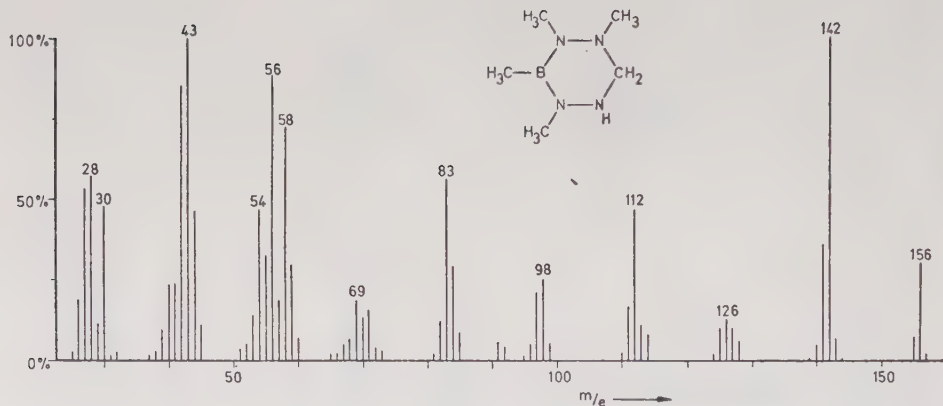


Abb. 58 70 eV-Massenspektrum von 2,3,4,5-Tetramethyltetrazaborinan **35**
 [m/e 142 = 100%] (m/e 156 Verunreinigung durch Pentamethyl-
 tetrazaborinan **36**)

$\text{CH}_3\text{B}=\text{NH}$ (m/e 41) oder stark bevorzugt $\text{CH}_3\text{B}=\text{O}$ (m/e 42) und $\text{CH}_3\text{B}=\text{S}$ (m/e 58). Unter den verbleibenden stabilen Kationen ist besonders erwähnenswert die Bildung von $\text{CH}_3\text{B}=\text{N}^+=\text{BCH}_3$ (m/e 66). Die Existenz eines solchen Kations, das in allen Spektren von Verbindungen, die über Stickstoffbasen verbrückte Boratome enthalten, auftritt, ist charakteristisch für $\text{RB}-\text{NH}$ BR -Gruppierungen, läßt sich aber allgemein auch für $\text{XB}-\text{NR}-\text{BX}$ feststellen (vgl. Abb. 54 und 55). Interessant ist auch der weitere Abbau dieses Kations mit $\text{X} = \text{CH}_3$ unter schrittweiser CH_2 -Abspaltung zu $\text{CH}_3\text{B}=\text{N}^+=\text{BH}$ (m/e 52) und schließlich zu $\text{HB}=\text{N}^+=\text{BH}$ (m/e 38)! Enthält ein Molekül mehr als zwei Boratome, so ergibt sich ein Mesomerie-verlängertes analoges Kation $\text{CH}_3\text{B}=\text{N}^+=\text{B}=\text{N}^+=\text{BCH}_3$ (m/e 91) bzw. $\text{CH}_3\text{B}=\text{N}^+=\text{B}=\text{N}^+=\text{BH}$ (m/e 77) (vgl. Abb. 35, 37, 38, 39, 40, 41 und 44). Analog läßt sich in Abb. 46 auch die Existenz eines doppelt geladenen $\text{CH}_3\text{B}=\text{O}^+=\text{BCH}_3$ Kations mit m/e 34 interpretieren. Weitere charakteristische Ionen sind $\text{CH}_3\text{BN}^+=\text{CH}_2$ (m/e 54), CH_3BO_2^+ (m/e 58), CH_3BS_2^+ (m/e 90), $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3)_2^+$ (m/e 84), $\text{CH}_3\text{B}(\text{S})\text{NCH}_3^+$ (m/e 87), $\text{CH}_3\text{B}(\text{O})\text{NCH}_3^+$ (m/e 71) sowie deren Abspaltungen von CH_3 (-15 m/e) und Wasserstoff (-1 m/e). Ebenso sind Kationen mit einer weiteren CH_3B -Gruppe bekannt: $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{NNCH}_3^+$ (m/e 95), $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{ONCH}_2^+$ (m/e 96), $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{NCH}_3\text{NCH}_2^+$ (m/e 109) und $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{SNCH}_2^+$ (m/e 112).

4 Experimenteller Teil

4.1 Vorbemerkung

Allgemeines: Auf Grund der Hydrolyse- und z.T. auch Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen wurden alle Versuche, falls nicht anders angegeben, in einer geschlossenen Apparatur unter Vakuum oder in einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren über $LiAlH_4$, K oder K/Na-Legierung absolutiert. Die gasförmigen, in Stahlflaschen zur Verfügung stehenden wasserfreien Amine wurden über ein 10 cm KOH-Rohr auskondensiert. Die aus den Hydrochloriden mit KOH befreiten oder käuflichen Alkylhydrazine wurden über CaH_2 oder über bei $160^\circ C/HV$ entwässertem BaO getrocknet.

NMR: ^1H -NMR-Spektren wurden an einem VARIAN-A60A-Instrument in 10-30%iger CH_2Cl_2 -Lösung mit TMS als internem Standard gemessen. Flächenintegrale wurden auf die kleinsten ganzzahligen Verhältnisse normiert und aufgerundet hinter den chemischen Verschiebungen ([ppm]) in Klammern angegeben. (D = Dublett, T = Triplet, Q = Quartett, Qui = Quintett, Kopplungskonstante $J = J_{AB} = 6-7$ Hz, falls nicht anders vermerkt. ^1H -Kopplungskonstanten wurden, falls nötig, an einem VARIAN HA-100 überprüft, an dem ebenfalls die ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen wurden; die Eichung erfolgte mittels der Seitenbandtechnik mit $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ und $NaNO_3/H_2O$ als externem Standard.

Massenspektren: Die in der Regel flüchtigen Proben werden über den Gaseinlaß oder über den Einspritzblock an einem VARIAN CH7 bei 70, 20 oder 15 eV gemessen und die Spektren mit einem Direktschreiber aufgezeichnet.

Photoelektronenspektren: Zur Registrierung der Spektren (IE_v) stand das Gerät PS 15 der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) zur Verfügung. He(I)-(584 Å)-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127° , Ar bzw. O_2 -Eichung. Die Messung erfolgte bei Substanzdrücken zwischen 40 und 80 mTorr im Bereich von 400 bis 1000 counts sec^{-1} ; bei einer Zeitkonstante von 10 sec und einem Vorschub von 2 mm min^{-1} (=1.33 meV sec^{-1}) betrug die Meßdauer für einen Bereich über 12 eV ca 10 000 sec 3 h, das Signal/Rausch-Verhältnis lag zwischen 4 und 5% und die Auflösung war besser als 20 meV.

IR-Spektren wurden mit einem PERKIN ELMER IR-Spektrometer 324 aufgenommen und sind im Institut für Anorganische Chemie der Universität München einzusehen.

Rechnungen wurden an einer Telefunkenanlage TR 440 im Leibniz-Rechenzentrum München durchgeführt.

Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die untersuchten Verbindungen lieferten weitgehend stabile Molekulationen, die meist sogar Basispeak waren. Ihre charakteristischen Isotopenmuster gestatteten durch Vergleich mit der berechneten Isotopenverteilung* nicht nur eine Bestimmung der Molmasse, sondern gleichzeitig eine Überprüfung der elementaren Zusammensetzung des Moleküls. Jede Kombination zwischen den Elementen B, S, Si, Sn, Br, Cl, C u.a. ergibt eine charakteristische Häufigkeitsverteilung der resultierenden unterschiedlich schweren Moleküle. Abweichungen von den berechneten Werten (Ber.) erklären sich als Differenz (Dif.) meistens durch das überlagerte Auftreten eines $(M - 1)$ [Abspaltung eines $H^{\bullet}$ -Radikals] mit gleichem Isotopenmuster. Die angegebenen Werte (Gef.) sind Mittelwerte aus mehreren Messungen, bezogen auf den Häufigsten = 100.0. Der relative Fehler durch den Schreiber und falsches Fokussieren kann bis zu 10% betragen.

Dipolmomente wurden nach der GUGGENHEIMschen Methode auf dem Dipolmeter DM 01 der WTW, Weilheim, in Benzol gemessen.

Analysen: C, H und N wurden elementaranalytisch im Mikrochemischen Labor des Anorganischen Instituts bestimmt. C und N liegen wegen Bildung von unverbrannten $(BC)_n$ und $(BN)_n$ Rückständen manchmal niedriger als erwartet. Bor wurde nach Aufschluß der Proben mit H_2SO_4/H_2O_2 oder KOH/H_2O_2 über Mannitoborsäure alkalimetrisch erfaßt.

*) Zur Berechnung wurde ein Programm entwickelt (s. Anhang).

4.2 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

BBr_3^{22} , $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{23}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5^{26}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{30}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2^{30}$,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2^{31}$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2^{31}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^{27}$, $\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2$,
 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{OC}(\text{NHCH}_3)_2$, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2^{29}$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{29}$, $\text{CH}_3\text{NHOH} \cdot \text{HCl}^{27}$, $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}^{28}$, 2 m $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ /
Hexan³², 1.5 m LiC_4H_9 /Hexan¹⁰, Li-Pulver¹⁰, SnCl_4^{30} ,
davon in Stahlflaschen

NH_3^{24} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^{24}$, $\text{CH}_3\text{NH}_2^{24}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^{24}$, BCl_3 , H_2S^{25} , $\text{CH}_3\text{SH}^{25}$.

Dankenswerter Weise stellten zur Verfügung:

Herr W.Ehrl $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}^{37}$, W.Schneid $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHNHSi}(\text{CH}_3)_3^{43}$,
W.Storch $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2^{35}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{NHCH}_3)_2$, E.Gut $\text{ClB}(\text{CH}_3\text{NCH}_2)_2^{42}$
U.Schuchardt $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BS})_3^{47}$, W.Tinhof $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2^{49}$,
H.Schneider $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3^{67}$.

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

Durch Aminierung der Halogenide $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{50}$, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{51}$,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{51}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{54}$, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^{65}$;
durch Komprotonierung $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{38}$, $\text{CH}_3\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2^{52}$,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2^{52}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2^{55}$, $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2^{56}$,
 $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{36}$;
durch Umsetzung von $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ mit Halogeniden $\text{B}(\text{SCH}_3)_3^{40}$,
 $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
durch Mercaptolyse von BBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3^{57}$, $\text{HB}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2^{18}$ aus $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)$ mit LiAlH_4 .
Durch Silazanspaltung $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{NH}^{53}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}]_2\text{NCH}_3^{48}$.
 $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}^{59}$, $\text{CH}_3\text{BBr}_2^{51}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2^{39}$ aus Umsetzung von SnR_4

mit Borhalogenid.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ⁴¹ aus $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ und SnCl_4 , $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}$ ⁶² aus CHONHNHCHO ^{62a}, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$ ⁶³, wasserfreies N_2H_4 ⁶⁴, CH_3NHOH aus dem Hydrochlorid⁶¹, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ¹⁶ aus SnCl_4 , Rohsulfan (H_2S_5) ⁵⁸.

4.3 Beschreibung der Versuche

Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (3)

1

18.8 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (0.157 mol), gelöst in ca. 30 ml Ae., werden unter Rühren langsam mit 4.7 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (78.5 mmol) in 20 ml Ae. versetzt. Nach Kühlen der Lösung mit CO_2 /Isopropanol wird die mit einem Rückschlagventil verschlossene Apparatur evakuiert, über einen Hahn läßt man nun unter Rühren 2.5 g CH_3NH_2 (80.5 mmol) hinzukondensieren; der sich sofort bildende Niederschlag (Addukt) geht beim Auftauen ab -20°C plötzlich wieder in Lösung, wobei zwischenzeitlich eine intensive Gelbfärbung auftreten kann. [Alternativ läßt sich das Amin auch in Form einer ätherischen Lösung zutropfen, welche man auch von Anfang an mit dem Hydrazin zusammengeben kann.] Zur Vertreibung des entstehenden CH_3SH wird eine halbe Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 25 cm-Vigreux-Kolonnen erhält man bei Kp. $61^\circ\text{C}/16$ Torr 10.1 g **3** (93%) als farblose Flüssigkeit. Redestillation über eine 50 cm-Mikro-Drehbandkolonne bei $64^\circ\text{C}/19$ Torr liefert analysenreines **3**: $\delta^{11}\text{B}$ -31.2 ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +280 ppm; $\delta^1\text{H}$ -3.00(2); -2.80(1), -0.32(2) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_3$ (138.82)

Ber. C 43.26 H 10.89 B 15.58 N 30.27

Gef. C 43.05 H 10.47 B 15.21 N 27.00

Molmasse: m/e 137 138 139 140

Ber. 5.78 47.8 100.0 5.52

Gef. 5.5 48.2 100.0 5.7 (15eV)

1,2,3,5-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (37)

2

Zu 15.0 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (15.7 ml, 0.125 mol) in ca. 30 ml Ae. tropft man langsam eine ätherische Lösung von 3.74 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (4.45 ml, 62.5 mmol) und kondensiert, wie im Versuch 1 beschrieben, 1.06 g NH_3 (1.55 ml, 62.5 mmol) hinzu. Nach Verjagen von Mercaptan und Ae. ergibt die Vakuumdestillation zunächst einen geringen Vorlauf (~ 0.5 g) bei $25^\circ\text{C}/100$ Torr, der hauptsächlich Trimethylborazin **4** ($\delta^{11}\text{B}$ -34.9 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.22 ppm) enthält, während bei Kp. $80^\circ\text{C}/80$ Torr 6.7g **37** (87%)* übergeht (Lit. 17)

*) Die ^1H -Signale bei -0.10 ppm und -2.71 ppm im Destillationsrückstand lassen sich nach Vers. 22 **5** zuordnen (vgl. S. 142).

74°C/60 Torr). **37** erstarrt bei genügender Reinheit zu einer farblosen verfilzten festen Masse und langwachsenden Nadeln vom Fp. 37°C, welches bei sehr langsamer Sublimation in klaren durchsichtigen Rhomben anfällt; $\delta^{11}\text{B}$ -30.6; $\delta^{14}\text{N}$ +273(2), +328(1); $\delta^1\text{H}$ -4.6(1), -3.02(6), -0.31(6) ppm.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}_3$ (124.79)

Ber. C 38.50 H 10.50 B 17.33 N 33.67

Gef. C 38.54 H 10.46 B 17.25 N 32.87

Molmasse:	m/e	123	124	125	126
Ber.	5.82	48.0	100.0	4.43	
Gef.	5.7	47.2	100.0	9.0	(15eV)
Dif.	0.12	0.8		-4.57	(M+1) oder 66 (m/e 126)
Kor.	5.83	48.1	100.0	4.5	

3

2,3,4,5-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (38)

Bei -78°C wird 42.62 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (0.355 mmol) in 50 ml Ae. tropfenweise mit 8.18 g CH_3NHNH_2 (177.5 mmol) in 20 ml Ae. versetzt. In die gelbe Lösung kondensiert man anschließend unter Rühren 5.6 g CH_3NH_2 (181 mmol); der sich bildende flockige Niederschlag geht beim Auftauen unter Entfärbung wieder in Lösung. Nach beendeter Mercaptanentwicklung und Abdestillieren des Ae., erhält man als Hauptprodukt bei Kp. 77°C/60 Torr 13.25 g **38** (60%) als klare, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, welche beim Stehen unter Bildung feiner Nadelchen teilweise auskristallisiert und trübe wird. $\delta^{11}\text{B}$ -30,8 (Plateau verbreitert); $\delta^1\text{H}$ -5.08(1), -3.02(3), -2.80(3), -0.30(3), -0.285(3) ppm. Die relativ geringe Ausbeute an **38** erklärt sich aus einem nicht flüchtigen, zähen Destillationsrückstand von nicht identifizierten höher molekularen Nebenprodukten auf Grund einer zusätzlichen Reaktion (Proton!) am Hydrazinstickstoff (vergl. Vers.21, 4 und 6). In einer weiteren Fraktion zwischen 70 und 75°C/11 Torr läßt sich NMR-spektroskopisch **6** nachweisen.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}_3$ (124.79)

Ber. C 38.50 H 10.50 B 17.33 N 33.67

Gef. C 38.58 H 10.36 B 17.25 N 32.70

[→]

<u>Molmasse:</u>	m/e	123	124	125	126
	Ber.	5.82	48.0	100.0	4.43
	Gef.	5.5	48.8	100.0	4.8 (15eV)

2,3,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (39)

4

Zu 10.0 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (83.3 mmol) in wenig Ae. gelöst, werden bei -78°C unter Rühren 1.92 g CH_3NHNH_2 (41.6 mmol) in 50 ml Ae. zutropft. Dazu kondensiert man anschließend 1.1 ml NH_3 . Dies führt zur Bildung eines flockigen Niederschlags, der beim Auftauen wieder in Lösung geht. Nach Abdestillieren von Mercaptan und Ae. erhält man neben einem undestillierbaren Rückstand (s. Vers. 3 und 21) bei $74^\circ\text{C}/85$ Torr 2.72 g (59%) **39**. $\delta^{11}\text{B}$ -30.1, $\delta^1\text{H}$ -0.31(3), -0.28(3), -2.93(3), -4.60(1), -5.28(1) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{B}_2\text{N}_3$ (110.81)

Ber.	C	32.53	H	10.01	B	19.51	N	37.94
Gef.	C	33.04	H	10.13	B	19.24	N	35.05

Molmasse	m/e	107	108	109	110	111	112
	Ber.			5.85	48.2	100.0	3.35
	Gef.	0.5	20.0	133.0	295.0	100.0	3.25 (70eV)
	Dif.	0.5	20.0	127.0	247	(250% M-1, 8% M-2)	
	Kor.			5.8	48.0	100.0	3.5

1,2,4-Trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (40)

5

2.1 g $\text{HB}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (15.7 mmol) [dargestellt aus $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ und LiAlH_4^{18}] werden in 30 ml Ae. gelöst und bei -78°C mit 0.472 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (7.85 mmol) in 20 ml Ae. und anschließend mit 0.244 g CH_3NH_2 (7.85 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Refluxieren und Abdestillieren des $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ und des Ae. erhielten wir bei $40^\circ\text{C}/20$ Torr 0.6 g (70%) **40** als klare farblose Flüssigkeit, die nach nochmaligem Umkondensieren bei RT. rein vorliegt: $\delta^{11}\text{B}$ -26.1 D($J_{\text{BH}} = 147$ Hz); $\delta^1\text{H}$ -3,20(2), -3,03(1) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{B}_3\text{N}_2$ (110.81)

Ber.	C	32.53	H	10.01	N	37.94
Gef.	C	33.16	H	10.41	N	35.52

[→]

<u>Molmasse:</u>	m/e	109	110	111	112
	Ber.	5.85	48.2	100.0	3.33
	Gef.	6.2	48.1	100.0	4.7

6

Versuch zur Darstellung von 2-Methyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (40a)

5.1 g $\text{HB}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ in 10 ml Ae. werden unter Kühlung auf ca. -70°C mit 0.9 g CH_3NHNH_2 in Ae. und anschließend mit 0.4 g NH_3 versetzt. Nach Rühren über Nacht liegt ein feiner weißer Niederschlag vor, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und nicht sublimierbar war (Fp. $> 350^\circ\text{C}$), $\delta^{11}\text{B}$ -2 ppm.

$\text{CH}_7\text{B}_2\text{N}_3$ (82.71)

Ber. C 14.52 H 8.53 N 50.80

Gef. C 19.51 H 7.70 N 38.03

Molmasse nicht bestimmbar

7

1,2,4-Triäthyl-3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (41)

a) 24.2 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (0.201 mol) in 80 ml Ae. werden mit einer verdünnten Ae.-Lösung von 8.82 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$ (0.100 mol) bei 0°C versetzt. Die durch leichtes Erwärmen - Vertreiben des entstandenen CH_3SH - erhaltene RL **41a** zeigt drei ^{11}B -NMR-Signale bei -66.6(1), -45.7(2) und -33.6(1) ppm, die $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, sowie $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3$ und **45**, bzw. analog Versuch 28 einem N- C_2H_5 -Abkömmling von **24** zuzuordnen sind.

b) Zur Hälfte der auf -60°C abgekühlten RL **41a** (50 mmol) kondensierte man unter Rühren 2.27 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (50 mmol) hinzu, dabei trat zunächst nur eine leichte Trübung und Bildung einer Oberflächenhaut auf, die sich beim Auftauen rasch in einen dichten, weißen Niederschlag umwandelt, welcher beim Rühren bei RT. bald wieder in Lösung geht. Nach Abziehen des CH_3SH und des Ae. ergibt die Vakuumdestillation neben einem Vorlauf bei $40^\circ\text{C}/13$ Torr* 5.6 g **41** (60%) vom Kp. $85^\circ\text{C}/30$ Torr; $\delta^{11}\text{B}$ -32.2 ppm; $\delta^1\text{H}$ -3.32(4) Q, -3.17(2) Q, -1.02(3) T, -0.93(6) T, -0.32(6) ppm.

*) Gemisch von und $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$

[→]

$C_8H_{21}B_2N_3$ (180.90)

Ber. C 53.12 H 11.70 B 11.97 N 23.23

Gef. C 52.50 H 11.70 B 11.23 N 21.85

8

4-tert.-Butyl-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (42)

Zu 5.64 g in 40 ml Ae. gelösten $CH_3B(SCH_3)_2$ (47.0 mmol) tropft man unter Eiskühlung 1.41 g (23.5 mmol) $CH_3NHNHCH_3$ -ebenfalls in Ae. gelöst- langsam zu; nach Beendigung der sofort einsetzenden CH_3SH -Entwicklung wird die klare Reaktionslösung mit 2.5 ml $(CH_3)_3CNH_2$ (23.5 mmol) in Ae. versetzt. Dabei tritt keine Fällung oder Verfärbung der Lösung auf, sondern eine erneute, besonders beim Erwärmen, einsetzende Entwicklung von CH_3SH . Nach kurzem Rückflußkochen wird die Lösung der Destillation unterworfen. Das zunächst hauptsächlich im Vorlauf mitgerissene Festprodukt erwies sich nach NMR-Daten als Hydrolyseprodukt **66** (Verminderung der Ausbeute durch feuchtes Amin bzw. Hydrazin!). Durch nochmaliges Umkondensieren der Hauptfraktion im HV, läßt sich **42** als wasserklare Flüssigkeit (2.2 g, 52%) vom Sdp. $61^\circ C/3$ Torr isolieren. $\delta^{11}B$ -30.6 ppm; δ^1H -2.97(2), -1.32(3), -0.49(2) ppm.

$C_8H_{21}B_2N_3$ (180.89)

Ber. C 53.12 H 11.70 B 11.95 N 23.23

Gef. C 52.82 H 11.25 B 11.54 N 20.04

<u>Molmasse:</u>	m/e	179	180	181	182
Ber.	5.69	47.2	100.0	8.77	
Gef.	6.9	50.0	100.0	8.5	(70eV)
Dif.	1.2	2.8	(M-1)		

Darstellung verschiedener N-C₆H₅-substituierter 3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine (CH₃BNR)₂NR', **43**, **44**, **45**, **46** durch Umsetzung von CH₃B(SCH₃)₂ mit RNHNHR und R'NH₂ (2:1:1):

Die Reaktion wird in Analogie zu den N-Alkyl-Derivaten **3,37,41** etc. (Versuch 1-8) durchgeführt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist, gemessen an der CH₃SH-Entwicklung und dem Verschwinden der SCH₃-Gruppierungen in den NMR-Spektren merklich langsamer, so daß bei Verwendung aromatisch substituierter Hydrazine oder Amine zur Vervollständigung der Reaktion, besonders beim Ringschluß mit Anilin (**45**), mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt werden muß. Die RL von CH₃B(SCH₃)₂ mit C₆H₅NHNHC₆H₅ (2:1) bei der Darstellung von **45** und **46** vor Zugabe des Amins zeigt im Gegensatz zu Befunden bei der Umsetzung von C₆H₅B(SCH₃)₂ (Versuche 10, 24, 26) und von CH₃B(SCH₃)N(CH₃)₂ (Vers.32) mit CH₃NH-NHCH₃ in Übereinstimmung mit **22**, **24** und **41a** (Versuch 28, 29, 7a) im ¹¹B-Spektrum 3 Signale (-66.5, -48.8, -33.1 ppm). Die Produkte **43** bis **45** fallen aus Ae. als kristalline Produkte an und lassen sich aus Ae./Pentan umkristallisieren. Sie färben sich an der Luft durch Oxidation (Bildung von Azobenzol) leicht gelb bis orange, während **46** eine farblose destillierbare Flüssigkeit darstellt.

R	R'	Ansatz mmol	Ausbeute	NMR Fp.	¹¹ B δ ¹¹ B	¹ H CH ₃ B	¹ H CH ₃ N	a)
43 C ₆ H ₅	H	15.2	70%	85°C	-34.4	-0.52	-	
44 C ₆ H ₅	CH ₃	10.5	65%	88°C	-34.5	-0.53	-2.93	
45 C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10.3	48%	96°C	-33.3	-0.58	-	
46 CH ₃	C ₆ H ₅	13.8	82%	Kp: 74°C/1-31.2		-0.35	-3.10	

a) alle C₆H₅N-Protonen ergeben Multipletts mit Schwerpunkt um -7.0 ppm

			C	H	B	N
43	C ₁₄ H ₁₇ B ₂ N ₃	(248.93)	ber. 67.55 gef. 66.53	6.88	8.69	16.88
44	C ₁₅ H ₁₉ B ₂ N ₃	(262.96)	ber. 68.52 gef. 67.50	7.28	8.22	15.98
45	C ₂₀ H ₂₁ B ₂ N ₃	(325.03)	ber. 73.91 gef. 72.05	6.51	6.65	12.93
46	C ₁₀ H ₁₇ B ₂ N ₃	(200.89)	ber. 59.79 gef. 60.05	8.53	10.76	20.92
				8.54	9.95	17.84

Umsetzung von $C_6H_5B(SCH_3)_2$ mit $CH_3NHNHCH_3$ und CH_3NH_2 (2:1:1)

Isolierung von 1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4,3,5-triaza-diborolidin (47)

5.46 g $C_6H_5B(SCH_3)_2$ (5.12 ml, 30 mmol) in 15 ml Ae. gelöst, werden bei $-45^\circ C$ mit einer Lösung von 2.2 ml $CH_3NHNHCH_3$ (15 mmol) in 10 ml Ae. versetzt, dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich beim Hinzukondensieren von 0.65 ml CH_3NH_2 (15 mmol) noch vermehrt. Beim Erwärmen entsteht unter CH_3SH -Entwicklung eine klare Lösung, die zur Hälfte eingengt, in der Kälte Kristalle abscheidet. Nach NMR-Spektren der RL. ist die Umsetzung nicht einheitlich bzw. nicht vollständig: Als Hauptprodukte erkennt man **47** (δ^1H -2.96(1), -3.07(2) ppm)* und **31** (δ^1H -2.78 ppm)* zu etwa gleichen Anteilen, während nach dem Einengen das Verhältnis auf 2:1 wächst unter Abnahme der SCH_3 -haltigen Produkte (δ^1H : Signalgruppe um -1.93 ppm)*. Daraus und aus dem breiten, zum großen Teil nicht aufgelösten Untergrund zwischen -2.50 und 3.00 ppm, sowie dem Auftreten einer NH-Bande bei -3.80 ppm ergibt sich zunächst eine unvollständige Reaktion. Die nach weiterem Einengen isolierten Kristalle bestehen aus einem Gemisch von **47** und **31** im Molverhältnis 4:1 neben Spuren von **18** (δ^1H -2.53 ppm)*. Der nach völligem Abdestillieren des Ae. vom Filtrat verbleibende farblose Rückstand sublimiert bis $100^\circ C/0.1$ Torr nicht, laut NMR hauptsächlich ein 3:1-Gemisch von **47** und **18**. Durch fraktionierte Rekristallisation nach Lösen in Toluol, erhält man daraus neben zwei nicht reinen Kristallfraktionen auch wenige Kristalle **18**, Fp. $265^\circ C$ (Lit.²⁰: $270^\circ C$), während aus dem Filtrat nach Zugabe von Hexan 0.4 g **47** (10%) in feinen Kristallen vom Fp. $87^\circ C$ anfällt, die sich an der Luft schnell gelb färben (Hydrolyseempfindlichkeit). Das zu Beginn erhaltene Gemisch von **47** und **31** wird aus Benzol umkristallisiert, neben einer unreinen Fraktion erhält man ein **47**-freies Filtrat, aus dem nach Einengen und längerem Stehen **31** in einigen schönen Kristallen vom Fp. $107^\circ C$ (Lit.³: $110^\circ C$) anfällt; $\delta^{11}B$ -32.4; δ^1H -2.78(6), -7.40(5) M ppm.

47: $\delta^{11}B$ -30.6; δ^1H -2.94(3), -3.17(6), -7.42(10) M ppm

$C_{15}H_{19}B_2N_3$ (262.96)

Ber. C 68.52 H 7.28 B 8.22 N 15.98

Gef. C 65.47 H 6.89 B 8.13 N 14.05

[→]

* C_6H_5 -Multipletts um 7.40 ppm überlagern sich und sind nicht besonders charakteristisch.

<u>Molmasse:</u>	m/e	261	262	263	264	265
	Ber.	5.49	45.9	100.0	16.1	1.22
	Gef.	6.5	48.5	100.0	16.4	1.2

18: $\delta^{11}\text{B}$ -36.9; $\delta^1\text{H}$ -2.53(3), -7.38(5) S ppm

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{B}_3\text{N}_3$ (350.88)

Ber. C 71.89 H 6.90 N 11.98

Gef. C 68.76 H 6.84 N 11.73

<u>Molmasse:</u>	m/e	348	349	350	351	352	353
	Ber.	1.23	15.4	65.7	100.0	21.7	2.25
	Gef.	3.1	23.4	77.5	100.0	21.5	2.4
	Dif.	1.8	8	12	(M-1)		

11

Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ (**1a**) mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:1), Darstellung von 1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**1**)

Nach der von NIEDENZU et al.⁷⁷ beschriebenen Methode läßt sich aus 20 g **1a** (72 mmol) und 4.3 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (72 mmol) aus Ae. 13.1 g **1** (73%) isolieren. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren 117°C (Lit.⁵: 108°C)

$\delta^{11}\text{B}$ -29.6 ppm, $\delta^1\text{H}$ -3.32(3), -7.42(5) M ppm

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{B}_2\text{N}_3$ (248.93)

Ber. C 67.55 H 6.88 B 8.69 N 16.88

Gef. C 66.62 H 6.71 B 8.43 N 16.08

<u>Molmasse:</u>	m/e	247	248	249	250	251
	Ber.	5.52	46.1	100.0	15.1	1.06
	Gef.	5.4	47.3	100.0	15.4	1.2

12

Versuch zur Darstellung von 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-Triazadiborolidin **48a** Isolierung von Hexamethyl-1,3,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetraborabicyclo-[3.3.0.]-octan (**48**)

10.2 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (83 mmol) werden in Ae. unter Kühlung bei -60°C mit 1.35 g N_2H_4 (41.5 mmol) und anschließend mit 1.34 g CH_3NH_2 (44 mmol) umgesetzt. Beim langsamen Auftauen auf RT. trat intermediär Rotfärbung und Niederschlagsbildung auf. Nach Entfernen von

Ae. und CH_3SH ließen sich von dem festen weißen Rückstand bei $100^\circ\text{C}/1$ Torr 1.8 g **48** (55%) absublimieren. Nach Umkristallisieren aus Ae. und aus Benzol erhält man lange, z.T. verfilzte Nadeln vom Fp. 117°C ;

$\delta^{11}\text{B}$ -35.8 ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +247 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.48(2), -2.80(1) ppm.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_4\text{N}_4$ (189.48)

Ber. C 38.03 H 9.58 B 22.82 N 29.57

Gef. C 36.50 H 9.50 B 20.50 N 29.28

<u>Molmasse:</u>	m/e	187	188	189	190	191	192
	Ber.	5.44	33.5	93.8	100.0	6.49	0.18
	Gef.	5.45	33.7	93.5	100.0	8.4	(10eV)

48 hydrolysiert bemerkenswert langsam und wird auch von wässrigen Laugen und Säuren nur sehr langsam angegriffen (wahrscheinlich auf Grund der schlechten Benetzbarkeit). Es läßt sich sogar im Wasserdampfstrom sublimieren.

13

Versuch zur Darstellung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin **49a**
Isolierung von 2,4,6,8-Tetramethyl-1,3,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetraborabicyclo-[3.3.0.]-octan (**49**)

9.8 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (81.5 mmol) werden in Ae. gelöst und bei -60°C unter kräftigem Rühren 1.27 g N_2H_4 (39.7 mmol) und 0.71 g NH_3 (41.7 mmol) zugegeben. Beim langsamen Erwärmen tritt zunächst ein Niederschlag auf, der bei RT unter CH_3SH -Entwicklung in Lösung geht. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser kristalliner Rückstand, von dem im HV bei $60-80^\circ\text{C}$ 0.8 g **49** (25%) farblose Nadeln vom Fp. 105°C absublimieren, während der Rückstand in eine glasartige, spröde Masse übergeht.

$\delta^{11}\text{B}$ -35.2 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.50 ppm.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_4\text{N}_4$ (161.43)

Ber. C 29.76 H 8.74 B 26.79 N 34.71

Gef. C 29.25 H 8.66 B 23.76 N 31.80

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_2\text{S}$, (**23**) mit N_2H_4 (2:1), Darstellung von 4,4'-Bis(tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadikorolidinyl) (**27**)

1.91 g **23** (13.5 mmol) werden unter Eis/Kochsalz-Kühlung in 20 ml Ae. vorgelegt und tropfenweise unter starkem Rühren mit 0.215 ml N_2H_4 (6.75 mmol) versetzt. Die Lösung verfärbt sich unter intermediärer Niederschlagsbildung tief gelb und entwickelt beim Rückflußkochen langsam H_2S (NMR der RL. $\delta^{11}\text{B}$ -30.6 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.15(1), -3.07(1) ppm). Nach Abdestillieren des Ae. bleibt ein halbfester bis öliges, gelber Rückstand, der durch Destillation und Sublimation aufgearbeitet wird. In wenigen Tropfen Vorlauf läßt sich vor allem **23** nachweisen. Bei 86°C/0.1 Torr erhält man als Fraktion II eine gelbliche Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Die in der ganzen Destillationsapparatur gewachsenen Nadeln wurden mit wenig CH_2Cl_2 herausgespült und mit der Fraktion II vereinigt. Nach Abziehen des CH_2Cl_2 lassen sich bei 65°C/10⁻² Torr 0.8 g **27** (48%) in farblosen Nadeln vom Fp. 61°C absublimieren. $\delta^{11}\text{B}$ -30.6 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.16(1), -3.07(1) ppm.

In Fraktion I und in einer weiteren Zwischenfraktion sind im ¹H-NMR-Spektrum auch Signale bei -0.17(1) und 3.03(1) ppm zu erkennen. Diese weisen sowohl auf die Existenz eines Triazadiborolidin-Derivats **37** als das 4-Amino-substituierte **27b** hin. Möglicherweise läßt sich auch das Spektrum des kristallinen Sublimationsrückstandes ($\delta^1\text{H}$ -0.16(2), -0.30(2), -3.03(1), -3.08(2) ppm) mit dem Isoindol analogen 10- π -Elektronen-System **27c** erklären.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_4\text{N}_6$ (247.57)

Ber. C 38.81 H 9.77 N 33.95

Gef. C 38.23 H 9.56 N 32.86

Molmasse: m/e 245 246 247 248 249 250

Ber. 5.32 33.2 92.5 100.0 8.56 0.32

Gef. 5.3 33.4 96.7 100.0 9.4 0.45

* [Eine Umsetzung von $[\text{S}(\text{BCH}_3)_2\text{N}]_2$ **30** mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:2) in Ae. führt laut ¹H-NMR zu keinem einheitlichen Produkt (-10, -0.16, -0.33, -0.42 D(1.3Hz), -0.51, -0.61, -2.58(breit), -2.93, -3.05 ppm), wenn auch im ¹¹B-Spektrum nur ein einziges symmetrisches Signal bei -31.3 ppm ($h_{1/2}$ =270 Hz) zu finden ist. Die Existenz eines Naphthalin-analogen Isomeren **27a** kann nicht gesichert werden.]

3,5-Bis(Methylmercapto)-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (50)

Unter Kühlung mit CO_2 /Isopropanol und unter Rühren werden 16.8 g $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (110 mmol) in Ae. mit 3.3 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (50 mmol) versetzt und anschließend 1.7 g CH_3NH_2 (50 mmol) aufkondensiert. Beim Auftauen trat intermediär ein Niederschlag auf; entstandenes CH_3SH und Ae. werden verjagt und der flüssige, gelbliche Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf bei $45^\circ\text{C}/1$ Torr fielen bei $86^\circ\text{C}/1.5$ Torr 6.6 g **50** (65%) als farblose Flüssigkeit an, während der Rückstand beim weiteren Erhitzen immer viskoser wird und sich nicht mehr destillieren läßt.

$\delta^{11}\text{B}$ -30.8 ppm; $\delta^1\text{H}$ -2.16(2), -2.91(1), -3.08(2) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_2$ (202.94)

Ber. C 29.59 H 7.45 B 10.65 N 20.71

Gef. C 29.80 H 8.02 B 10.41 N 20.51

<u>Molmasse:</u>	m/e	201	202	203	204	205	206	207
Ber.	5.71	47.3	100.0	11.2	9.03	0.65	0.21	
Gef.	11.7	58.0	100.0	12.0	8.4	0.8	0.25	
Dif.	6	11.7	ca.12%	(M-1)				

[Bei der Umsetzung von **50** mit ätherischer LiAlH_4 - oder B_2H_6 /THF-Lösung konnte kein **40** isoliert werden; ebenso ergab die Solvolyse einer kleinen Probe **50** mit CH_3OH im ersten Versuch kein reines B-OCH_3 -Derivat.]

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (2:1:1) Darstellung von 4-(Dimethylamino)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (25)

Zu 14.6 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (121.5 mmol) in 30 ml Ae. gibt man langsam unter Eiskühlung 3.64 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (60.8 mmol) in 20 ml Ae. Nach dem Abklingen der CH_3SH -Entwicklung wird das Gemisch mit 4.6 ml $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (60.8 mmol) in 15 ml Ae. versetzt. Danach wird 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel sowie restliches Mercaptan abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des farblosen, flüssigen Rückstandes ergab neben 2 g **9**, $\text{CH}_3\text{B}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$, bei Kp. $40^\circ\text{C}/15$ Torr zwei Fraktionen bei

62°C/15 Torr und 85°C/15 Torr, aus denen sich nach nochmaliger Fraktionierung, neben nicht identifizierten Produkten wenig

9 , **8** , **8a** , **3** , **35** , **24** , **66** und hauptsächlich **5** nachweisen und bei Kp. 74°C/15 Torr 3.76 g **25** (37%) isolieren läßt. $\delta^{11}\text{B}$ -31.0 ppm, $\delta^{14}\text{N}$ +270 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.48(1), -2.66(1), -3.01(1) ppm.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$ (167.86)

Ber. C 42.93 H 10.81 B 12.88 N 33.38

Gef. C 42.05 H 10.59 B 12.62 N 32.89

<u>Molmasse:</u>	m/e	165	166	167	168	169	170
Ber.		5.75	47.6	100.0	6.61	0.18	
Gef.	1.3	13.0	61.0	100.0	6.5	0.3	
Dif.	1.3	7	13.4	(M-1)			

Die geringe Ausbeute an **25** ist auf die bevorzugte Bildung der kinetisch stabilen **9** und **8** zurückzuführen; dies sollte bei der direkten Umsetzung von **22** oder **23** mit $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ zu vermeiden sein.

17

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ und CH_3NHNH_2 (2:1:1), Darstellung von 4-(Methylamino)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**26**)

Im Gegensatz zur Darstellung von **26a** und **25** zeigt sich schon aus dem NMR-Spektrum der eingeeengten Reaktionslösung von 5 ml $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (40.5 mmol) mit 1.47 ml $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (20 mmol) und 1.06 ml CH_3NHNH_2 (20 mmol) in Ae. eine eindeutige Umsetzung zu **26**. Die Destillation ergibt nach Verjagen von Ae. und CH_3SH bei Kp. 66°C/10 Torr 1.7 g **26** (55%) neben einem Destillationsrückstand. Hinweise auf eine Dimerisation geben die nach längerem Stehen ausfallenden Kristalle und ein ^{11}B -Signal bei -10.0 ppm.

$\delta^{11}\text{B}$ -30.6 ppm, $\delta^{14}\text{N}$ sehr breit, $\delta^1\text{H}$ -0.36(6), -2.50 D oder breit(3), -2.98(6), -3.43 Q oder breit(1). Vermutete Verunreinigungen (Spuren) aus dem Massenspektrum: m/e 140 (**6**), m/e 125 (**37** und **38**), m/e 126 (**66**), m/e 111/112 (**66a** und **39**).

4

[→]

$C_5H_{16}B_2N_4$ (153.83)

Ber. C 39.04 H 10.48 B 14.06 N 36.42

Gef. C 37.99 H 10.40 B 13.95 N 36.57

Molmasse: m/e 151 152 153 154 155

Ber. 5.78 47.8 100.0 5.52

Gef. 1.8 11.8 61.0 100.0 4.5 (70eV)

Def. 1.8 6.0 13 (M-1)

18

Umsetzung von $CH_3B(SCH_3)_2$ mit $(CH_3)_2NNH_2$ (1:1), Versuch zur Darstellung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2,4,6-trimethyl-1,3,5,2,4,6-triazatriborin (**8c**), Isolierung von (2-Methylhydrazino)(methylmercapto)methylboran (**8**)

Eine Lösung von 5 ml $CH_3B(SCH_3)_2$ (4.85 g, 40.5 mmol) in 30 ml Ae. wird unter Eiskühlung mit 3.07 ml $(CH_3)_2NNH_2$ (41 mmol) in 30 ml Ae. versetzt und refluxiert. Nach beendeter CH_3SH -Entwicklung wird Ae. abdestilliert. Laut ^1H -NMR erkennt man in der RL. die Bildung von 52% **8** ($-0.42(1)$, $-1.93(1)$, $-2.37(2)$ ppm), 26% **9** ($-0.07(1)$, $-2.30(4)$ ppm) und 26% $CH_3B(SCH_3)_2$ ($-0.87(1)$, $-2.19(2)$ ppm). [Nimmt man nach 3 Tagen von der gleichen Probe erneut ein ^{11}B -NMR-Spektrum auf, so haben sich die Signale zu Gunsten von

8, ca. 80% (-43.8 (monomer) und -11.0 (dimer, **8a**) ppm) auf Kosten von **9** ca. 10% (-31.0 ppm) und $CH_3B(SCH_3)_2$, 10% (-66.1 ppm) verschoben.] Der flüssige Rückstand geht über Nacht zum großen Teil in einen Feststoff über, von dem sich unter Verflüssigung bei $80^\circ C$ Badtemperatur 1.38 g einer Flüssigkeit zwischen 65° und $70^\circ C/40$ Torr abdestillieren lassen, während der Rest zu einer kaum löslichen und nicht mehr sublimierbaren Masse erstarrt. Die flüssige Fraktion I besteht gemäß ^1H -NMR zu 80% aus **8** neben 10% $CH_3B(SCH_3)_2$ und 10% **9**. Mit der Zeit tauchen drei zusätzliche Signale in ca. 20% von **8** auf (δ^1H $-2.78(1)$, $-2.70(1)$, $-2.04(1)$ ppm, $\delta^{11}B$ -11.0 ppm), die dem Dimeren von **8**, d.h. **8a** zugeordnet werden müssen. Durch Redestillation erhält man nach einem mit **9** (30%-Anteil) angereichertem Vorlauf bei $65^\circ C/40$ Torr 0.86 g (16%) fast reines **8** vom Kp. $74^\circ C/38$ Torr sowie wenig kristallinen Rückstand.

$\delta^{11}B$ -43.9 (Monomer, **8**); -11.0 (Dimer, **8a**); δ^1H (Monomer **8**) $-0.53/-0.39(1)$, $-2.00(1)$, $-2.41(1)$; (Dimer **8a**): $-0.40(1)$, $-2.04(1)$, $-2.70(1)$, $-2.78(1)$

[$\rightarrow$]

$C_4H_{13}BN_2S$ (132.033)

Ber. C 36.39 H 9.93 B 8.19 N 21.22

Gef. C 35.87 H 9.97 B 7.47 N 21.70

Das gewünschte **8c** konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auch eine Umsetzung von **10** mit $(CH_3)_2NNH_2$ (1:1) führt zu unübersichtlichen, nicht näher untersuchten Festprodukten.

Umsetzung von $CH_3B(SCH_3)_2$, CH_3NHNH_2 und $(CH_3)_2NNH_2$ (2:1:1)

19 Versuch zur Darstellung von 4-(Dimethylamino)-1,3,5-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**26a**)

5 ml $CH_3B(SCH_3)_2$ (4.82 g, 40.5 mmol) in Ae. werden unter Kühlung auf $-78^\circ C$ mit 1.06 ml CH_3NHNH_2 (20 mmol) in Ae. und nach dem Erwärmen auf $20^\circ C$ mit 1.54 ml (20 mmol) $(CH_3)_2NNH_2$ in Ae. umgesetzt.

Nach Vertreiben von CH_3SH und Abdestillieren des Ae. verfärbt sich der Rückstand gelb. In der 1. Fraktion bei Kp. $57^\circ C/30$ Torr mit 0.6 g **9** sowie in der 2. Fraktion bei Kp. $45^\circ C/6$ Torr mit 0.8 g **8/9** (4:1), aus der nach Stehen auch das Dimere **8a** anfällt, finden sich insgesamt 75% des eingesetzten $(CH_3)_2NNH_2$ und 25% des $CH_3B(SCH_3)_2$ wieder. In der 3. Fraktion bis $70^\circ C/2$ Torr erhält man unter Zersetzung (Verfärbung und Polymerisation) des Destillationsrückstandes ein nicht identifiziertes Produktgemisch, aus dem sich kein **26a** isolieren ließ *.

Umsetzung von $C_6H_5B(SCH_3)_2$ mit CH_3NHNH_2 (1:1); Isolierung von

20 4-(Methylamino)-1,2-dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**7**)

Zu 3.64 g $C_6H_5B(SCH_3)_2$ (20 mmol), vorgelegt in 15 ml Ae., wurde eine ätherische Lösung von 0.92 g CH_3NHNH_2 (20 mmol) getropft. Nach beendeter CH_3SH -Entwicklung fielen langsam einige Nadeln aus, die sich nach Einengen und Kühlen stark vermehrten; 2.3 g **7** (87%), Fp. $88^\circ C$ (Lit. ³⁾ $87-90^\circ C$)

$\delta^{11}B$ -29.7 ppm; $\delta^{14}N$ zu breit; δ^1H -2.48(3)D bis breit, -3.15(3), -3.8±0.1(1) Q bis breit ($J_{HH} = 6.5$ Hz), $-5.8 \pm 0.1(1) h_{1/2} > 3$ Hz, -7.3(10) M.

[→]

*) Möglicherweise gelingt die Isolierung von **26a** aus der Umsetzung von **29** mit $(CH_3)_2N-NH_2$ (gemäß (40a), S. 74).

$C_{14}H_{18}B_2N_4$ (263.95)

<u>Molmasse:</u>	m/e	262	263	264	265	266
	Ber.	5.52	46.1	100.0	15.1	1.06
	Gef.	5.9	47.1	100.0	14.5	1.3 (20eV)

21

Umsetzung von $CH_3B(SCH_3)_2$ mit CH_3NHNH (1:1), Darstellung von
4-(Methylamino)-2,3,5-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**6**)

5 ml $CH_3B(SCH_3)_2$ (4.85 g, 40.5 mmol) in 30 ml Ae. werden unter Eiskühlung mit 2.12 ml CH_3NHNH_2 (40.5 mmol) in Ae. umgesetzt. Bis zum Nachlassen der CH_3SH -Entwicklung wird unter Rückfluß erhitzt und anschließend der Ae. abdestilliert. Die Destillation ergab bei Kp. $49^{\circ}C/3$ Torr neben einem nicht flüchtigen festen Rückstand 1.6 g **6** (56%); $\delta^{11}B$ [-29 ppm (ohne Lösungsmittel, sehr breit)] -30.5(1), -29.6(1) (CH_2Cl_2); δ^1H -0.35(3), -0.37(3), -2.57(3) D oder breit, -3.00(3), -3.30(1) Q oder breit, -5.27(1). Ein untergeordnetes ^{11}B -Signal bei -5 ppm in **6** vergrößert sich beim längeren Stehen unter gleichzeitiger Abscheidung eines Festprodukts, parallel treten Signale mit wachsender Intensität im ^1H -NMR -0.35(1), -0.28(1), -2.82(1), -3.03(1) sowie ein breiteres, teilweise aufgespaltenes bei -2.35 und zwei NH-Berge bei -4.0 (0.33) und 5.4(0.33) ppm auf. Im Massenspektrum von **6** lassen sich unter 5% Moleküllionen mit m/e 111/112 und 125 sowie mit 1% eindeutig ($CH_3BNNHCH_3)_3$ **6b**, m/e 210 (3 ^{11}B), aber kein Dimeres **6c** mit m/e 280 nachweisen.

$C_4H_{14}B_2N_4$ (139.81)

Ber.	C	34.37	H	10.09	B	15.47	N	40.08
Gef.	C	34.26	H	10.15	B	15.23	N	39.47

<u>Molmasse:</u>	m/e	138	139	140	141
	Ber.	5.82	48.00	100.0	4.43
	Gef.	4.9	48.2	100.0	4.45

22A

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:1), Hexamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**5**)

a) Reaktion in Benzol unter Rückfluß **

15 g in 80 ml Benzol gelöstes $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (0.25 mol) werden unter Rühren langsam zu 30 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (0.25 mol) getropft. Es tritt keinerlei Verfärbung oder Niederschlagsbildung ein. Nach Kochen über Nacht wird das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand über eine 75 cm - Mikrodrehbandkolonne fraktioniert:

- I 74°C/32 Torr, 1.2 g, trübe Flüssigkeit + Kristalle (**66**, **3**, **35***)
 II 84°C/32 Torr, 5.3 g, **5** ($\delta^1\text{H}$ -0.11(3), -2.71(6) ppm), **35***
 (-0.17(2), -2.35(2), -2.77(2), -2.81(2), -3.82(1.5), -4.15(1)),
3 (-0.30(14), -2.77(7), -2.98(14), $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ oder
26 (-2.53(1) ppm) $\delta^{11}\text{B}$ -31.4(**3**), Schulter bei -32.7 (**5**) und
 -28.1 (**35***) ppm.
 III 84°C/26 Torr, 13.2 g **5** ($\delta^1\text{H}$ -0.11(7), -2,71(14)), **35***
 (-0.17(2), -2.37(2), -2.77(2), -2.81(2), -3.22(1.5))
3 (-0.30(3), -2.78(1.5), -3.00(3) ppm) $\delta^{11}\text{B}$ -32.7 (**5**),
 Schulter bei -31.4 (**3**) und -28.5 (**35***) ppm.

Redestillation von Fraktion II ***

- II/1 72°C/34 Torr, 0.3 g, **3** (>90%), **35** (<5%), (trübe)
 II/2 74°C/34 Torr, 2.7 g, **3** (<100%).
 II/3 76°C/34 Torr, 0.9 g, **3** (19.5%), **35** (50.5%), **36** (15.5%)
5 (14.5%)
 II/Rückstand 0.5 g **3** (<10%), **35** (<10%), **5** (>80%).
 II/Kristalle, bei allen Fraktionen in kleine Mengen mitgerissen,
66 monomer -0.34(1), -3.01(1), dimer
 -0.10(1), -2.53(1); **35** (ca. 10%) [$\rightarrow$]

* 1,6-Dihydro-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3-tetrazaborin (**35**) konnte erst später (Vers. 22c) identifiziert und isoliert werden.

** Die Darstellung von **5** im niedriger siedenden LM Ae. bei -60°C und nur kurzzeitigem Rückflußkochen der Reaktionslösung führte auch schon in früheren Versuchen zu ähnlichen Resultaten, allerdings war der Anteil an den Nebenprodukten **3** und **35** etwas geringer; sie konnten aber wegen der kleinen Ansatzgröße nicht abgetrennt werden.

*** Nach einem halben Jahr findet sich in den Fraktionen nur noch **3** und **35** und kein **5** mehr (S. Vers. 22c)

Redestillation der Fraktion III ***

III/1 70°C/30 Torr , 1.2 g, **3** (>90%), **35***(<10%).
 III/2 74°C/30 Torr , 2.8 g, **3** (55%), **35** (35%), **36** (<5%), **5** (10%).
 III/3 80°C/25 Torr , 1.8 g, **3** (20%), **35** (30%), **5** (50%).
 III/4 bis 86°C/20 Torr, 0.6 g, **3** (15%), **35** (25%), **5** (60%).
 III/Rü 86°C/20 Torr , 5.8 g **3** und **35** (<5%), **5** (>95%).

Fraktion II/2 wird als reines **3** identifiziert;

$\delta^{11}\text{B}$ -31.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -2.99(2), -2.79(1), -0.31(2)

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_3$ (138.81)

Ber. C 43.26 H 10.89 B 15.57 N 30.27

Gef. C 43.36 H 10.46 B 15.46 N 30.59

Molmasse: m/e 137 138 139 140

Ber. 5.78 47.8 100.0 5.52

Gef. 5.5 48.2 100.0 5.7

Fraktion III/Rückstand wird zur Vermeidung weiterer Zersetzung (vgl.Vers.22c) bei der Destillation im HV umkondensiert und als wasserklare Flüssigkeit erhalten:

5.4 g **5** *** (26%), Kp. 86°C/20 Torr; $\delta^{11}\text{B}$ -32.3, $\delta^1\text{H}$ -0.11(1), -2.72(2) ppm.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$ (167.86)

Ber. C 42.93 H 10.81 B 12.88 N 33.38

Gef. C 42.61 H 10.33 B 12.79 N 33.78

Molmasse: m/e 166 167 168 169 170

Ber. 5.75 47.6 100.0 6.61 0.18

Gef. 5.7 47.4 100.0 6.6 0.2 (12eV)

*,***) [←]

b) Reaktionstemperatur bis zur Isolierung nicht über 0°C

22B

12.3 ml (12 g, 0.1 mol) $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ werden in 30 ml Ae. gelöst und bei -60°C mit 6.0 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3^{**}$ (7.25 ml, 0.1 mol) in 20 ml Ae. versetzt. Nach langsamen Auftauen auf 0°C wird unter weiterer Kühlung bis zum Verschwinden des gebildeten weißen Niederschlags gerührt. Ae. und CH_3SH werden ohne Erwärmen im Vakuum abkondensiert; dabei kommt es beim Einengen infolge von Verdunstungskälte eventuell erneut zu einer Niederschlagsbildung [wahrschein-

**) [→]

lich ein CH_3SH -Addukt mit **5** ^{*}], die aber am Ende bei RT. wieder verschwunden sein sollte; die verbleibende farblose Flüssigkeit sollte nur leicht trüb und viskos sein. Die NMR-Daten: $\delta^{11}\text{B}$ -32.3, $\delta^1\text{H}$ -0.11(**3**) -2.72(2) sind unter Wegfall der CH_3SH -Signale mit der Reaktionslösung identisch; neben den Multipletts von Ae.-Resten bleiben die Signale von Verunreinigungen von **3**, $\delta^1\text{H}$ -0.30(2), -2.80(1) und 3.00(2), u.a. (s.Vers. 22c) unter 10% und sind gegenüber der frisch aufgetauten RL. leicht erhöht ^{***}. Durch längeres Rühren im Vakuum (0.1 Torr) bei leichter Kühlung läßt sich **5** weitgehend von den flüchtigeren Verunreinigungen befreien und nach Umkondensieren im HV als wasserklare in der Kälte viskose Flüssigkeit erhalten. Eventuell durch Hydrolyse entstandenes **66** bleibt in der Kälte als Dimeres zurück, während es bei der Vakuumdestillation bei 80°C immer als Feststoff meist schon im Vorlauf mitgerissen wird. Reines **5** läßt sich bei 80°C/15 Torr unzersetzt destillieren. Auch bei der Aufbewahrung erscheint die Zersetzungstendenz von **5** neben der Temperatur stark vom Reinheitsgrad abzuhängen und läßt sich nur in der Kühltruhe weitgehend unterdrücken (siehe Vers. 22c). Ausbeute 13.6 g (81%), laut NMR der Reaktionslösung >90%. Die physikalischen Daten stimmen mit dem aus Versuch 22a isoliertem Produkt überein.

^{*}) [Eine isolierte Probe des zwischenzeitlich auftretenden Feststoffes aus Ae. ergab im NMR-Spektrum Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ -8.7 ppm und wenig bei -28.1 ppm, $\delta^1\text{H}$ -3.12, -3.03, 2.58 (breit), -2.50 (breit), -0.45 neben weiteren untergeordneten Signalen und folgenden Analysenwerten (berechnete Werte für $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{SH}$):

C (36.39)	H (9.92)	B (8.18)	N (21.22)
35.45	9.92	7.81	21.71

Beim Zusammenkondensieren von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:1) ohne Lösungsmittel entsteht ein weißer Feststoff, der sich bei RT. langsam, schneller beim Erwärmen, im Vakuum unter Zerspritzen (Abspaltung eines kondensierbaren Gases) in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, die als **5** identifiziert wird, während man aus der Vakuumfalle (-186°C) das CH_3SH isoliert. Läßt man aber beide Flüssigkeiten wieder zusammenkondensieren, so bleibt beim Auftauen zunächst abermals ein weißer Feststoff, der sich wie oben zersetzt; da sich dieser Vorgang öfter wiederholen läßt,

^{**}, ^{***}) [→]

[→]

kann man annehmen, daß es sich um einen im HV bis ca. 25°C stabilen reversiblen Komplex von **5** mit CH_3SH handelt, da man am Ende immer noch reines **5** isoliert.

) Arbeitet man bei der Darstellung von **5 bei unter 0°C versehentlich mit 50% Überschuß an $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ so bleibt auch nach Abziehen des Ae. hartnäckig ein Niederschlag, der sich nur zögernd beim Rühren im Vakuum löst. Dabei konnten am Ende neben CH_3SH und freiem Dimethylhydrazin fast nur die Zersetzungsprodukte **3** und **35** nachgewiesen werden und fast kein **5** aber auch kein $\text{CH}_3\text{B}(\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3)_2$.

***) Die Zugabe eines Überschusses von $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ bei der Darstellung von **5** blieb ohne Einfluß auf die Reaktionsprodukte.

22C

c) Pyrolyse von Hexamethyltetrazadiborin (**5**) , Umlagerung zu Pentamethyltriazadiborolidin (**3**) und Tetramethyltetrazaborinan oder $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$, Isolierung von 2,3,4,5-Tetramethyl-1,6-dihydro-1,2,4,5,5-tetrazaborin (**35**)

Die thermische Stabilität von **5** wird zunächst qualitativ mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Von einer verschlossenen und auf 80°C erhitzten Probe mit reinem **5** werden in größeren Abständen NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigt sich, daß **5** (-0.11 (1), -2.72(2) ppm) nach 20 h zu 15%, nach 2 Tagen zu 25% und nach 3 Tagen zu 49% in **3** (-0.31(2), -2.79(1), -3.00(2) ppm) zerfällt, während bei 120°C die Zersetzung schon nach 12 h quantitativ ist. Bis 140°C verläuft die Reaktion immer noch relativ langsam und ist erst nach mehreren Stunden vollständig. Ab 120°C beobachtet man eine irreversible Gelbfärbung. Von 150°C bis zum Siedepunkt (ca. 170°C) nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch zu, mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von einigen Minuten. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel und der Konzentration wurde dabei nicht systematisch untersucht. Schon bei einer Zugabe von Toluol (1+1) läßt sich eine Verzögerung feststellen. Die Zersetzungstendenz von Proben aus verschiedenen Ansätzen von **5** läßt sich rein qualitativ nicht reproduzieren, besonders ältere, nach längerem Stehen untersuchte Proben zeigen im Vergleich zu frisch destillierten eine deutlich schnellere Zersetzung beim Erhitzen (z.B. nach 1 h/120°C 80%). Die Zugabe von

*) NMR-rein nach Destillation bzw. Umkondensation

Azomethan ($\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$) zu einer Probe **5** brachte keine merkliche Zunahme der Pyrolysegeschwindigkeit, hingegen verlief die Zersetzung in Gegenwart einer Spur H_2SO_4 schon bei 90°C sehr rasch (vgl. auch Fußnote **, Vers. 22b [←]).

Konnte **3** als das Produkt einer durchscheinbare "Nitren"-Abspaltung aus **5** formulierten Ringverengung im Versuch 22a isoliert und in allen anderen Versuchen eindeutig durch Kp., NMR und Massenspektrum identifiziert werden, so ließ sich das zwangsläufig fehlende "Nitren"-Produkt jedoch zunächst nicht spezifizieren. Der Zusatz eines kleinen Überschusses von $(\text{CH}_3)_2\text{PC}_6\text{H}_5$, als "Nitren"-Fänger, bei einem Thermolyseversuch bei 80°C zeigte keinen Einfluß auf den gewohnten Reaktionsverlauf, das Phosphin blieb ohne Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{NCH}_3$ unverändert zurück. In den Massenspektren verschiedener Proben von **5** (m/e 168 = 100%) schwankt die relative Intensität von m/e 58 zwischen 20 und 50% auffälligerweise, Spektren bei niedrigen Ionisierungsenergien (20, 15 und 12 eV) belegen durch eine starke Abnahme der relativen Intensität, daß es sich dabei zum großen Teil um ein massenspektroskopisches Abbauprodukt von **5** handeln muß, was durch das Auftreten des zweit intensivsten Peak bei m/e 110 [M-58] mit 108% unterstützt wird. Die in einem weiteren Test bei 15 eV festgestellte Verzehnfachung der relativen Intensität des m/e 58 von 1.5 auf 16%, indem man die Temperatur in der Probenzuleitung von 30°C während der Messung auf 115°C erhöht, d.h. vergleichsweise Bedingungen schafft, die auch sonst zur thermolytischen Zersetzung von **5** führen, deuten tatsächlich auf die Existenz eines Pyrolyseprodukts mit der Masse 58 hin. Unabhängig davon zeigt eine in Substanz bei 160°C vor der Messung pyrolysierte Probe bei Untersuchung ihres überstehenden Dampfes (nach Absaugen in den Gas-einlaß des Massenspektrometers) als intensivsten Peak m/e 58 mit einem für $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ typischen Abbaumuster [m/e 58 (63%), 43 (100%), 28 (72%), 15 (95%), 70 eV], daneben noch etwas $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ m/e 60 und als auffälligsten Peak bei höheren Massen m/e 139 (**3**). Durch Einfrieren der Probe auf -30°C können die weniger flüchtigen Anteile zurückgehalten werden, so daß bei 12 eV neben 10% $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (m/e 60) und Spuren (<2%) von CH_3NH_2 (m/e 31), $(\text{CH}_3\text{BO})_3$ (m/e 126, 111) und **66** (m/e 126) ausschließlich $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ (m/e 58 neben M - 15 (m/e 43, 50%) zu sehen ist. Dennoch gelang es bei der Pyrolyse von

5 nie, im Gegensatz zu Versuch 26, $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ (Kp. 0°C) oder dessen Zerfallsprodukte N_2 und C_2H_6 präparativ zu isolieren oder auch nur eindeutig im NMR nachzuweisen. Freies $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ ($\delta^1\text{H}$ -3.67 ppm) sowie identische Probe¹⁾ löst sich sowohl in **5** als in **3** gut, zeigt aber auch nach längerer Zeit keine Adduktbildung oder sonstige Reaktion, die sich durch eine Veränderung im NMR-Spektrum bemerkbar machen würde.

Bei einer nochmaligen Untersuchung der in Versuch 22a erhaltenen Fraktionen II/3 bis III/Rü nach Verstreichen eines halben Jahres (RT.) konnte überraschend kein **5** mehr nachgewiesen werden. Dagegen hatte sich laut NMR der Anteil von **3** sowie einer noch unbekannten Verbindung **35** entsprechend erhöht. Selbst eine bei -18°C aufbewahrte Probe zeigte nach 3 Monaten eine 15 prozentige Zersetzungsrage. Diese Befunde zeigen, daß sich keine bestimmte Temperatur angeben läßt, bei der **5** grundsätzlich noch stabil und nicht mehr unter "Ringverengung" zu **3** und **35** abreagiert [Eine Katalyse durch eindiffundiertes H_2O kann nicht ausgeschlossen werden]. Des weiteren zeigt sich, daß die NMR-Signale von **35**, die in Fraktion II/3 auf über 50% angereichert sind ($\delta^1\text{H}$ -0.18(3), -2.37(3), -2.78(3), -2.82(3), -3.67(2) unsymmetrisches D oder S ($J=7.5$ Hz), -4.33(1) T oder breites S ($J=7.5$ Hz) in konstanten Proportionen in allen Proben, in denen Zersetzung von **5** eingetreten war, bezüglich der Bor-Signale ($\delta^1\text{H}$ -0.18 (CH_3B); $\delta^{11}\text{B}$ -28.0 ppm) in 25% von **3** (Verhältnis 1:4) auftreten. Die massenspektroskopische Analyse von Fraktion II/3 zeigt 50% m/e 142 (1^{11}B , **35**), 40% m/e 139 (2^{11}B , **3**) sowie 10% m/e 156 (1^{11}B , **36**) und Spuren von m/e 154 (2^{11}B , **26**) jedoch kein m/e 168 **5**. Mit m/e 142 läßt sich **35** als Vertreter eines neuartigen Verbindungstyps dem Tetramethyl-1,2,4,5,3-tetrazaborin formulieren und entsteht laut NMR unter Berücksichtigung des Borgehalts bei der Thermolyse von **5** mit **3** im Molverhältnis 1:2 (R.-Gleichung (66), S.119). In den 12 und 15 eV Massenspektren von nie ganz reinem **5** (m/e 168 = 100%) findet man tatsächlich immer mit 5-10% Intensität m/e 139 (2^{11}B , **3**) und m/e 142 (1^{11}B , **35**) im Verhältnis 2:1 [In den 70 eV-Spektren steigt allerdings der Anteil von m/e 139 als bevorzugtes Abbauprodukt von **5** auf 115% an]. In fraktionierten Proben von **5** ist jedoch auf Grund der geringeren Siedepunktsdifferenz von **35** zu **5** der Anteil von **35** (m/e 142) gegenüber **3** (m/e 139) in Analogie zu den NMR-Spektren erhöht.

3 und **35** stellen nicht die einzigen Thermolyseprodukte von **5** dar, die zwei zusätzlichen untergeordnet entstehenden Produkte **36** (m/e 156) und **26** (m/e 154) fanden sich nicht nur in dem Massenspektrum von Fraktion II/3 (s.o.) sondern lassen sich etwa in 10% von **3** in den z.T. zersetzten Proben von **5** laut Massenspektrum im Molverhältnis 1:1 nachweisen und geben sich im NMR durch entsprechend untergeordnete Signale ($\delta^1\text{H}$ -2.52(3) breit manchmal D, -2.67(3) und -3.75(1) ppm) sowie ein sehr flaches Singulett (NH) bei -3.43(1) ppm zu erkennen. Die Integration der Signale von **3** und **35** schließt nicht aus, daß noch weitere Signale von **36** und **26** bei -3.00, -2.78, -0.30, -0.18 sowie die ^{11}B -Signale von **3** und **35** überdeckt sind. Bei Dehnung der Spektren bei -0.33 und -0.19 ppm erkennbare Schultern sprechen für eine solche Annahme. Nach Vereinigung der Fraktionen aus Versuch 22a gelang durch Destillation über eine 75 cm Drehbandkolonne eine fast vollständige Trennung von **3** und **35**, während **36** wegen eines nur wenig höheren Siedepunktes als **35** in 15% in **35** enthalten blieb. Die ersten 3 Fraktionen zwischen 92.5°C bis 96.5°C/94 Torr enthielten fast das gesamte **3** neben 20% **36** in der 1. und 25% **35** in der 3. Fraktion. Die 4. Fraktion bei Kp. 110°C/93 Torr ergab 2.3 g **35** als wasserklare Flüssigkeit. Lösungen in CH_2Cl_2 zeigen unter Umständen eine grüne Fluoreszenz; $\delta^{11}\text{B}$ -27.9; $\delta^1\text{H}$ -0.18(3), -2.37(3), -2.78(3), -2.82(3), -3.72(2) D oder S (J=7.5 Hz), -4.33(1) T oder breit (J=7.5 Hz).

22C

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BN}_4$ (142.01)

Ber. C 42.29 H 10.65 B 7.60 N 39.45

Gef. C 42.51 H 9.88 B 7.03 N 40.73

Molmasse: m/e 140 141 142 143

Ber. 24.0 100.0 5.57

Gef. 1.0 29.0 100.0 5.5

Dif. 1.0 5.0 (M-1)

36 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BN}_4$ (156.04) $\delta^{11}\text{B}$ -28.0 ppm (verdeckt, durch **35**),
 $\delta^1\text{H}$ -2.67(6), -2.78(6), -3.75(2) ppm
 (verdeckt durch **35**)

Molmasse: m/e 155 156 157

Ber. 24.0 100.0 6.67

Gef. 25.0 100.0 6.8

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$ (1:1), Isolierung von 1,2,4,5-Tetraäthyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**33**)

In Analogie zur Darstellung von **5** gemäß Versuch 22b werden 2.5 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (20.8 mmol) mit 1.83 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$ (20.8 mmol) zur Umsetzung gebracht. **33** bildet sich langsamer als **5**. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$, das zunächst beim Einengen der RL. in der Kälte z.T. unverbraucht wieder mit abgezogen wurde, muß daher erneut zugegeben werden. Dafür ist **33** andererseits stabiler als **5** und zersetzt sich nach 3 h/150°C nicht merklich im Sinne von (66). Dennoch lassen sich Spuren (vgl. Vers. 22c) von **3**-analogen **41** m/e 181 und **35**-analogen **33a** m/e 198 im Massenspektrum von **33** und mit $\delta^1\text{H}$ -0.32 ppm nachweisen. Ausbeute 2.8 g **33** (63%), Kp. 45°C/1 Torr, $\delta^{11}\text{B}$ -33.7; $\delta^1\text{H}$ -0.13(3), -0.94(4) T, -2.98(6) Q ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4$ (223.97)

Ber. C 53.63 H 11.70 B 9.65 N 25.02

Gef. C 53.14 H 11.55 B 9.23 N 24.53

Molmasse:	m/e	222	223	224	225	226
Ber.	5.63	46.8	100.0	10.9	0.54	
Gef.	6.7	48.0	100.0	12.0	0.7	

Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:1), Isolierung von 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diäthyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**34**)

In Analogie zur Darstellung von **5** und **33** gemäß Versuch 22b, werden 3.05 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (25.0 mmol) mit 1.38 g $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (23.0 mmol) umgesetzt. Im ^1H -NMR des Vorlaufs finden sich neben ca. 70% **34** im CH_3 -N-Bereich nicht näher zugeordnete Signale (-3.00, -2.82, -2.72, -2.54, -2.34 ppm). [Vgl. Vers. 22a und b, flüchtigere Pyrolyseprodukte?] Im Massenspektrum von **34** lassen sich mit m/e 187 **3**-analogen **34c**, m/e 156 **35**-analogen **34a**, m/e 170 **36**-analogen **34b** sowie mit m/e 182 **26**-analogen **34d** in Spuren vermuten. Ausbeute 3.7 g **34** (82%), Kp. 30°C/1 Torr, $\delta^{11}\text{B}$ -33.0; $\delta^1\text{H}$ -0.83(5) M, -2.72(6) ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_4$ (195.91)

Ber. C 49.05 H 11.32 B 11.04 N 28.60

Gef. C 48.87 H 11.34 B 10.68 N 27.95

<u>Molmasse:</u> m/e	194	195	196	197	198
Ber.	5.69	47.2	100.0	8.77	0.34
Gef.	5.6	47.3	100.0	8.9	0.35 (15eV)

25

Umsetzung von $C_6H_5B(SCH_3)_2$ mit $CH_3NHNHCH_3$ (1:1)

Darstellung von 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (31)

5 ml (5.34 g, 29.4 mmol) $C_6H_5B(SCH_3)_2$ in 15 ml Ae. werden unter Rühren mit 2.14 ml (29.4 mmol) $CH_3NHNHCH_3$ in 15 ml Ae. versetzt. Nach beendeter CH_3SH -Entwicklung beginnen kleine farblose Stäbchen auszukristallisieren, die beim Stehen über Nacht im Kühlschrank zu größeren durchscheinenden Quadern anwachsen.

Erstaunlich ist die große Bildungstendenz und Stabilität von **31** verglichen mit **5**, die sich im Ausbleiben einer **22** bzw. **24** analogen Zwischenstufe zeigt (kein $\delta^{11}B$ -Signal bei -45 ppm beim Molverhältnis 2:1) was heißt, daß **31** durch $C_6H_5B(SCH_3)_2$ nicht gespalten wird (s. auch Versuch 27 bis 29) sowie Darstellung von $(C_6H_5BNCH_3)_2NCH_3$ **47** (Vers. 10), die aus diesem Grunde nicht so glatt verläuft wie die von $(CH_3-B-NCH_3)_2NCH_3$, **3**). Dabei ist auch die höhere thermische Stabilität (Vers. 26) zu erwähnen, sowie die höhere Stabilität gegenüber Hydrolyse.

Nach Abfritten und Trocknen erhält man 3.5 g **31** (82%) vom Fp. 106°C (Lit.⁴) 110°C).

$\delta^{11}B$ -32.4, $\delta^{14}N$ zu breit, δ^1H -2.78(6), -7.39 M (5) ppm

$C_{16}H_{22}B_2N_4$ (2.92.00)

Ber. C 65.81 H 7.59 N 19.19

Gef. C 64.59 H 7.16 N 19.01

<u>Molmasse:</u> m/e	290	291	292	293	294
Ber.	5.46	45.8	100.0	17.2	1.39
Gef.	5.2	46.4	100.0	17.6	1.5 (15eV)

26

Pyrolyse von $(C_6H_5BNCH_3)_2NCH_3$ (31)

In analog zu Versuch 22c durchgeführten qualitativen NMR-Tests zeigen die Spektren von **31** nach einer Woche bei 80°C, sowie nach 2 h bei 150 bis 180°C auch in Gegenwart von $C_6H_5P(CH_3)_2$ als 'Nitren'-Fänger keine merkliche Veränderung. Erst nach 2 Tagen

bei 160°C läßt sich eine quantitative Zersetzung zu **47** ($\delta^{11}\text{B}$ -30.5; $\delta^1\text{H}$ -2.94(3), -3.18(6), -7.42(10) M ppm) erkennen, eine katalytische Beschleunigung durch eingetretene Hydrolyse (Gelbfärbung) ist nicht auszuschließen. Hinweise auf $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ und ein **35**-analoges Produkt gab es dabei nicht.

0.99 g **31** (3.4 mmol) werden in einem kleinen Kolben unter einem verengten Liebigkühler (Sublimationsrohr) an eine mit fl. N_2 gekühlte Falle angeschlossen und im Vakuum auf 180-200°C 14 h lang erhitzt. Dabei wird der Druck so eingestellt, daß **31** oder entstandenes **47** gerade nicht sieden (0.1 bis 1 Torr). Ab 200°C läßt sich eine leichte Gasentwicklung in der Schmelze beobachten. Das Gas wird bei -196°C kondensiert. Die Gasmenge entspricht mit 66 Torr, 26°C, 420 ml 1.5 mmol und wog 80 mg. Der Dampfdruck bei -68°C betrug 12 Torr ($\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ ⁶) -78°C/7.2 Torr). Als Kondensationsrückstand ließen sich NMR-spektroskopisch in der Produktfalle Spuren von $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$, CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ sowie C_6H_6 erkennen. Von dem isolierten Gas wird die eine Hälfte in ein mit CH_2Cl_2 beschicktes NMR-Rohr kondensiert, während man die andere Hälfte massenspektroskopisch untersucht. Mit $\delta^1\text{H}$ -3.70 ppm (Lit. ¹: -3.67 ppm) läßt sich eindeutig $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ nachweisen; durch Zugabe von $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ wird die chemische Verschiebung und damit die Identität überprüft, dabei läßt sich außer einer Vergrößerung des entsprechenden Signals auch bei 10-facher Spreizung keine Aufspaltung feststellen. Bei -2.43 ppm findet man noch ein Signal von CH_3NH_2 (10%, Hydrolyse?). Mit m/e 58 (64%), 43 (100%), 28 (72%), 15 (95%) für $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ und m/e 31 (11%), 30 (23%) für CH_3NH_2 läßt sich die Identität des Azomethans im Massenspektrum bestätigen. Der teilweise braune oder gelbe Pyrolyse-Rückstand ist mit 0.90 g Auswaage um 90 mg (10%) gegenüber eingesetztem **31** leichter geworden und erweist sich mit $\delta^{11}\text{B}$ -30.5 ppm; $\delta^1\text{H}$ -2.94(3), -3.18(6), -7.43(10) M ppm und einem Fp. 85°C eindeutig als **47** aus.

27 Umsetzung von $C_6H_5B(SCH_3)_2$ mit $C_6H_5NHNHC_6H_5$ (2:1); Isolierung von Hexaphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**32**)

Umsetzung von **32** mit $C_6H_5B(SCH_3)_2$ (1:2)

Eine Lösung von 3.64 g $C_6H_5B(SCH_3)_2$ (20 mmol) in 20 ml Benzol wird zunächst unter Kühlung mit 2.04 g $C_6H_5NHNHC_6H_5$ (10 mmol) in Benzol versetzt und bis zur Beendigung der CH_3SH -Entwicklung unter Rückfluß gekocht. Das NMR-Spektrum der RL (I) zeigt höchstens Spuren einer zu **22** bzw. **24** analogen Spezies, dafür fast ausschließlich im Verhältnis 1:1 $C_6H_5B(SCH_3)_2$ ($\delta^{11}B$ -65.2 ppm; δ^1H -1.91 (C_6H_6 !) und **32** ($\delta^{11}B$ -30.0 ppm; δ^1H -7.93 M, -7.22 M verdeckt durch C_6H_6) an. Letzteres fällt beim Abkühlen in weißen Kristallen aus, die durch Umkristallisieren aus Benzol in farblosen, an der Luft relativ stabilen Nadeln vom Fp. 210°C (Lit. 5a) 208-214°C) isoliert wurden; Ausbeute 2.3 g (85%). Überschüssiges $C_6H_5B(SCH_3)_2$ bleibt im Filtrat.

In Übereinstimmung hiermit reagieren äquivalente Mengen **32** und $C_6H_5B(SCH_3)_2$ bei 80°C in Benzol auf Grund der unveränderten mit RL (I) identischen NMR-Spektren nicht unter Ringspaltung oder Adduktbildung

32 ; $\delta^{11}B$ -30.0 ppm, $h_{1/2} = 340$ Hz; δ^1H -7.32 M, -7.62 M.

$C_{36}H_{30}B_2N_4$ (540.29)

Ber. C 80.03 H 5.60 N 10.37

Gef. C 75.87 H 5.49 N 9.54

28 Umsetzung von $CH_3NHNHCH_3$ mit $CH_3B(SCH_3)_2$ (2:3)
Umsetzung von $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ (**5**) mit $CH_3B(SCH_3)_2$ (1:1)
Bildung von $CH_3B[NCH_3NCH_3B(SCH_3)_2]CH_3$ (**24**)

1.0 g $CH_3NHNHCH_3$ (16.6 mmol) und 3.0 g $CH_3B(SCH_3)_2$ (25.0 mmol), jeweils in 10 ml Ae. gelöst werden unter Vorlage des Hydrazins bei Kühlung auf 0°C zusammengetropft. Nach Einengen und Abziehen des entstandenen CH_3SH sind die NMR-Spektren identisch mit denen einer RL von 1.0 g **5** (6 mmol) und 0.72 g $CH_3B(SCH_3)_2$ (6 mmol) [$\delta^{11}B$ -45.3(2), -31.2(1) ppm, δ^1H (s. Abb. 1(C), S. 80)*]. Auch nach mehreren Wochen bei RT ist das Spektrum unverändert. Wird das Molverhältnis von $CH_3NHNHCH_3$ zu $CH_3B(SCH_3)_2$ 2:3 oder von **5** zu $CH_3B(SCH_3)_2$ 1:1 überschritten, so treten zusätzlich die Signale von freiem **5**

*) vgl. auch Abb. 7, S. 139

auf ($\delta^{11}\text{B}$ -32.3 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.11(1), -2.72(2) ppm); bei Unterschreitung dieser Stöchiometrie bleibt jedoch entsprechend "freies" $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -66.7 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.68(1), -2.18(2) ppm) übrig (vgl. Abb. 1 (D), S. 80 und Vers. 28). Die gefundenen Spektren bleiben über längere Zeit und beim Erwärmen bis mindestens 80°C unverändert.

Nach Abziehen des Ae. bleibt eine farblose, viskose Flüssigkeit (NMR ist mit der RL identisch, variiert etwas mit Temperatur und Konzentration, ändert sich stärker in benzolischen Lösungen (vgl. Abb. 2(a), S. 82), aus der unter Rühren bei RT/10⁻³Torr die Verunreinigungen $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, **3**, **35**, und **5** langsam abkondensieren und sich so zum großen Teil in 2 h entfernen lassen; aber auch **24** kondensiert besonders unter diesen Bedingungen beim leichten Erwärmen ab 30°C schneller mit und zwar leichter als man von einer solchen Spezies (Molmasse 228) vermuten sollte und läßt sich schließlich innerhalb von 5 h bei RT quantitativ (2 g) umkondensieren; inwieweit dabei eine intermediäre Spaltung in **5** und $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ eine Rolle spielt, kann nur auf Grund der Massenspektren vermutet werden (s.u.).

Erhitzt man eine Probe **24** im NMR-Spektrometer auf 160°C, so kann man sehr schnell eine Veränderung der Spektren feststellen: Die "Multipletts" von **24** verschwinden zu Gunsten der nun auftretenden Signale von **22** und **5** (**22** -0.45(1), -1.98(1), -2.85(1) ppm; **5** -0.11(1), -2.71(2) ppm), während **5** seinerseits bei dieser Temperatur zusehends zu **3** pyrolysiert (-0.30(2), -2.80(1), -3.00(2) ppm). Die Bildung von **22** ist irreversibel: Nach Abkühlen auf RT bleibt **22** neben **5** stabil und reagiert innerhalb 48h nicht mehr zu **24** zurück (vgl. Abb. 1 (B), S. 80).

Die massenspektroskopische Analyse der Dampfphase von **24** bei RT bringt als bei weitem häufigste Massenpeaks 168 (**5**, 2 ¹¹B)) sowie 120 ($\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, 1 ¹¹B, 2 ³²S)) im nahezu gleichen Intensitätsverhältnis, daneben tritt auch m/e 139 (**3**) als üblicherweise intensives Tochterion und als Pyrolyseprodukt von **5** auf; m/e 204 (**22**, 2 ¹¹B, 1 ³²S) kommt in max. 1.5% von **5** vor, Molekül-Ionen höherer Massen sind mit Ausnahme von m/e 230 (max. 0.4%, $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3)_2$?) und Spuren von m/e 253 praktisch nicht nachweisbar, also kein m/e 288 (**24**, 3 ¹¹B, 2 ³²S) [→]

Die irreversible Zersetzung von **5** zu **3** und **35** läßt sich bei Vorlage des Hydrazins trotz Kühlung unter 0°C nicht unter 10% halten, (vgl. Vers. 22c), entsprechend bleibt (vgl. Vers. 35) $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ übrig.

$C_9H_{27}B_3N_4S_2$ (287.90)

Ber. C 37.55 H 9.45 B 11.27 N 19.46

Gef. C 37.21 H 9.30 B 10.83 N 18.89

29

Umsetzung von $CH_3NHNHCH_3$ mit $CH_3B(SCH_3)_2$ (1:2) bzw.

Umsetzung von $(CH_3)_2BNCH_3$ mit $CH_3B(SCH_3)_2$ (5) mit $CH_3B(SCH_3)_2$ (1:2)

Darstellung von 1,2-Bis(methylmercapto methyl boryl)-1,2-dimethylhydrazin (22)

Tropft man unter Vorlage von $CH_3B(SCH_3)_2$ in Ae. oder in Benzol bei gelinder Kühlung $CH_3NHNHCH_3$ und $CH_3B(SCH_3)_2$ im Molverhältnis 1:2 zusammen - RL der Vers. 1,2,8,9,16,17,22,56 und 58 vor Zugabe von H_2X , $X=NR$, O, S -, so erhält man ein typisches ^{11}B -NMR-Spektrum mit drei Signalen bei -66.7, -45.7 und -31.2 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Das zunächst etwas unübersichtlich anmutende ^1H -NMR-Spektrum läßt sich nach Entfernen von CH_3SH als 1:1-Gemisch von **24** ($\delta^{11}B$ -45.5(2), -31.1(1) ppm; δ^1H s. Abb. 2, S. 82 Vers. 28, Molverhältnis 2:3) und $CH_3B(SCH_3)_2$ ($\delta^{11}B$ -66.7; δ^1H -0.85(1), -2.20(2) ppm) erklären. Es bildet sich also **24** (2:3), das in Übereinstimmung mit Versuch 28 auch nach Wochen bei RT mit überschüssigem $CH_3B(SCH_3)_2$ nicht weiterreagiert.

Zu genau dem gleichen Ergebnis kommt man auch -allerdings unter Umgehung einer CH_3SH -Entwicklung- nach Zusammengeben von **5** und $CH_3B(SCH_3)_2$ bei RT im Molverhältnis 1:2. In dem R.-Gemisch läßt sich **22** und **5** mit Sicherheit nicht in nennenswerten Mengen nachweisen. Jedoch erfolgt Bildung zu **22**, beispielsweise in einem Ansatz von 15 ml $CH_3B(SCH_3)_2$ (125 mmol) mit 4.5 ml $CH_3NHNHCH_3$ (62.5 mmol), wenn man nach Abdestillieren des Ae. den Rückstand 60 Min. auf 160°C erhitzt (die Reaktion läßt sich auch sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgen), dabei wandelt sich das R.-Gemisch von $CH_3B(SCH_3)_2$ und **24** quantitativ in **22** um, das beim Kp. 99°C/5 Torr als klare, leicht viskose Flüssigkeit abdestilliert. **22** ist bei RT stabil und läßt sich nicht in $CH_3B(SCH_3)_2$ und **24** oder **5** zurückverwandeln. Versucht man das R.-Gemisch vor dem Erhitzen zu destillieren, so erhält man eine $CH_3B(SCH_3)_2$ -reiche Fraktion (Kp. 48°C/12 Torr); nach Versuch 28 steht **24** im Gleichgewicht mit $CH_3B(SCH_3)_2$ und **5***, so daß mitgerissenes **5** in der Vorlage mit $CH_3B(SCH_3)_2$ wieder zu **24** rekombiniert,

*) vgl. Schema 19, S. 84

während sich im Destillationsrückstand **5** bzw. **24** anreichert, woraus sich bei genügend hohen Temperaturen teilweise auch irreversibel **22** bildet.

$\delta^{11}\text{B}$ -45.0 ppm (ohne LM sehr breit)	$\delta^{14}\text{N}$ (zu breit)			
$\delta^1\text{H}$	CH_3B	CH_3S	CH_3N	
CH_2Cl_2	$\left. \begin{array}{l} -0.47 \\ -0.52 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -1.99 \\ -2.07 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -2.84 \\ -2.91 \end{array} \right\} (1)$	
C_6H_6	$\left. \begin{array}{l} -0.395 \\ -0.42 \\ -0.445 \\ -0.53 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -1.83 \\ -1.85 \\ -1.91 \\ -1.915 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -2.66 \\ -2.74 \\ -2.82 \\ -2.87 \end{array} \right\} (1)$	[Abb. 2 c , S. 82] [Abb. 3 c , S. 95]
-	$\left. \begin{array}{l} -0.41 \\ -0.49 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -1.92 \\ -2.02 \\ -2.03 \end{array} \right\} (1)$	$\left. \begin{array}{l} -2.81 \\ -2.89 \end{array} \right\} (1)$	[Abb. 1 A , S. 80] [Abb. 3 a , S. 95]
160°C	-0.45 (1)	-1.98 (1)	-2.85 (1)	[Abb. 3 b , S. 95]

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (203.97)

Ber. C 35.33 H 8.90 B 10.60 N 13.73

Gef. C 35.97 H 8.79 B 10.04 N 14.13

<u>Molmasse:</u> m/e	202	203	204	205	206
Ber.	5.68	47.1	100.0	12.3	9.11
Gef.	6.7	46.8	100.0	12.3	9.0

30

Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (2:1), Isolierung von 1,2-Bis(dimethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin (**21**)

1.04 ml $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (14.3 mmol) und 3.06 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ (28.5 mmol) werden in Ae. vereint und nach einstündigem Rückflußkochen und Verjagen des Ae. bei Kp. 50°C/44 Torr 1.82 g **21** (91%) isoliert.

$\delta^{11}\text{B}$ -45.4 ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +218 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.20(2), -0.28(2), -2.85(2) ppm

[→]

$C_6H_{18}B_2N_2$ (139.85)

Ber. C 51.53 H 12.97 B 15.46 N 20.03

Gef. C 50.64 H 12.76 B 15.03 N 19.85

Molmasse: m/e 138 139 140 141

Ber. 5.7 47.6 100.0 6.61

Gef. 6.5 55.5 100.0 7.8

31

Umsetzung von $(CH_3)_2BSCH_3$ mit H_2NNH_2 (2:1), Isolierung von 1,2-Bis(dimethylboryl)hydrazin⁹⁾, (**20**)

Zu 0.745 ml (46.5 mmol) N_2H_4 wurden unter gelinder Kühlung mit Wasser 5 ml (4.1 g, 47 mmol) $(CH_3)_2BSCH_3$, gelöst in 30 ml Ae., getropft. Der bis zu einem Molverhältnis von 1:1 sich vermehrende Niederschlag geht bei der weiteren Zugabe von $(CH_3)_2BSCH_3$ wieder in Lösung. Nach kurzem Rückflußkochen wird erst der Ae. und bei Kp. 56°C/155 Torr 2.49 g **20** (90%) abdestilliert.

$\delta^{11}B$ -45.7 (monomer), -2.0 (dimer) ppm; δ^1H -0.21 ppm, $\delta^{14}N$ breit

$C_4H_{14}B_2N_2$ (111.79)

Ber. C 42.98 H 12.62

Gef. C 41.73 H 12.69

Molmasse: m/e 110 111 112 113

Ber. 5.82 48.0 100.0 4.43

Gef. 6.2 47.5 100.0 5.0

Nach Tagen fallen aus der klaren Flüssigkeit schöne große Kristalle aus, die innerhalb von 14 Tagen die ganze Flüssigkeit erfassen. Die Kristalle lassen sich nicht reversibel in die Flüssigkeit zurück verwandeln (im Gegensatz zu Zitat 9, Fp. 138-39). Beim Öffnen des Kolbens entweicht ein mit grüner Flamme brennendes, selbstentzündliches, nach $B(CH_3)_3$ riechendes Gas. $B(CH_3)_3$ m/e 56 konnte neben dem monomeren **20** m/e 112 im Massenspektrum nachgewiesen werden, jedoch gab es keinen Hinweis auf ein flüchtiges Dimeres m/e 224. [Bei Einwirkung von überschüssigem $(CH_3)_2BSCH_3$ auf **20** konnte keine weitere Borylierung zum Tetrakis(dimethylboryl)hydrazin festgestellt werden]

32

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (2:1)

Versuch zur Darstellung von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NCH}_3\text{NCH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_3$ (22b)

3.2 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (25.7 mmol) und 3.04 g $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (25.7 mmol) werden durchmischt; unter leichter Erwärmung entstehen spontan 51.4 mmol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -43.6 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.51(1), -2.05(1), -2.71(1), -2.80(1) ppm), das unter Rühren mit 1.6 g aufkondensiertem $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (25.7 mmol) zur Reaktion gebracht wird. Es fällt ein weißes Festprodukt an, das beim Erwärmen auf 25°C im Vakuum CH_3SH und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ abspaltet. Von der zurückbleibenden Flüssigkeit lassen sich 3 g eines Gemisches von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und wenig $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -33.6, -43.6 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.15(1), -2.62(4) und -0.48(1), -2.00(1), -2.68(1), -2.75(1) abkondensieren. Als zweite Fraktion erhält man unreines **5**. Im Rückstand (3. Fraktion) verbleiben 1.5 g reines **5** (69%) ($\delta^{11}\text{B}$ -32.1 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.10(1), -2.70(2) ppm). Der Versuch zeigt, daß die Bildung von **5** gegenüber $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NCH}_3\text{NCH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_3$ bevorzugt ist.

33

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit CH_3NH_2 (2:1)

1 ml $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (8 mmol) werden bei -60°C in wenig CH_2Cl_2 mit 0.1 ml CH_3NH_2 (2.5 mmol) versetzt. Nach Vertreiben von CH_3SH zeigt das NMR nur Signale vom $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$, **4** ($\delta^{11}\text{B}$ -36.1, $\delta^1\text{H}$ -0.45(1), -2.86(1) ppm) und vom $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -66.5; $\delta^1\text{H}$ -0.86(1), -2.20(2) ppm) und bietet keinen Hinweis auf das Vorhandensein von $[\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)]_2\text{NCH}_3$.

34

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (**4**) (3:1)

58.2 mg $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (**4**) (0.35 mmol) und 0.18 ml $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (1.45 mmol) (40% Überschuß) werden unter Kühlung in einem NMR-Rohr vereint, durchgemischt und mit steigender Temperatur bis 130°C die ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. In Übereinstimmung mit Vers. 33 treten keine neuen Signale auf, es findet also kein Angriff des $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ auf **4** unter Ringspaltung zum $[\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)]_2\text{NCH}_3$ statt; $\delta^{11}\text{B}$ -66.7, -36.0 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.46(1), -0.86(1.5), -2.20(3), -2.87(1) ppm.

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3)_5\text{B}_2\text{N}_3$ (**3**) (2:1)

35

0.32 g **3** (2.3 mmol) werden mit 0.57 ml $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (4.6 mmol) in einem NMR-Rohr durchmischt und die ^1H -Resonanzen mit steigender Temperatur bis 160°C registriert. Es trat außer einer gewissen Bandenverbreiterung keine Veränderung im Spektrum auf, die auf eine schnelle Ringspaltung durch $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ schließen ließe: $\delta^{11}\text{B}$ -66.7(1), -31.3(1), **3** $\delta^1\text{H}$ -2.21(2), -0.86(1) und -3.00(2), -2.80(1) und -0.31(2) ppm.

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ (6:1)

36

Fügt man zu 0.6 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -66.7 ppm) 0.05 ml $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$, so taucht im ^{11}B -NMR zusätzlich ein Signal bei -43.3 ppm auf; im Gegensatz zu Versuch 33 entsteht nicht spontan ein Borazinderivat sondern in Analogie zu Versuch 18 ist mit der Bildung eines $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ zu rechnen. [Dies und sogar die Bildung von $[(\text{CH}_3)_3\text{CNHBCH}_3]_2\text{S}$ und $\text{CH}_3\text{B}(\text{SH})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ konnte durch weitere Untersuchungen (Zit.8) bestätigt werden.]

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit CH_3NH_2 (1:1)

37

Hexamethyl-1,3,5,2,4,6-triazatriborin (**4**)

2g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (16.7 mmol) in 25 ml Ae. werden bei -60°C mit 16.7 mmol CH_3NH_2 zur Reaktion gebracht. Die entstandene Suspension klärt sich beim Auftauen und nach kurzem Rückflußkochen zeigen die NMR-Spektren ($\delta^{11}\text{B}$ -35.9, $\delta^1\text{H}$ -2.86(1), -0.46(1) ppm) eine quantitative Umsetzung an. **4** isoliert man nach Verjagen des Lösungsmittels durch Vakuumsublimation in weißen Kristallen vom Fp. 98°C (Lit. ¹⁹) 99°C).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}_3$ (164.66)

Ber.	C	H 11.02	B 19.70	N 25.52
Gef.	C	H 10.68	B 19.04	N

Molmasse:	m/e	162	163	164	165	166	167
	Ber.	1.38	17.1	70.8	100.0	6.55	0.18
	Gef.	1.4	17.0	67.8	100.0	6.8	0.2

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ (**3**) mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (1:1)

38

180 mg (1.3 mmol) **3** und 94 μl $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ (1.3 mmol) werden in einem NMR-Rohr durchmischt und nach Zuschmelzen die NMR-Spektren registriert, ohne daß, auch nach Erhitzen bis 100°C, eine Veränderung auftritt; **3** ($\delta^1\text{H}$ -0.30(2), -2.75(1), -2.95(2) und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (-2.45(2), -2.94(0.66) ppm).

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ (**3**) mit CH_3NH_2 (1:1)

39

In einem NMR-Rohr werden auf 269 mg **3** (1.9 mmol) 85 μl CH_3NH_2 (1.9 mmol) kondensiert und nach Zuschmelzen und Durchmischen die ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bis 130°C aufgenommen. Neben den Signalen bei -2.95(2), -2.77(1), -0.30(2) ppm für **3** und -2.32(3), -1.13(2) (breit) für CH_3NH_2 treten außerdem Signale bei -2.50 (breit und -0.04 für $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$, **4b** und bei 2.54(3), -2.95(1) für $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ auf, die auf eine teilweise Aminolyse von **3** nach Gleichung (17f)* wahrscheinlich im Gleichgewicht mit **4b** und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ hinweisen. 50% des eingesetzten Amins bauen dabei 17% von **3** zu 33% **4b** und 17% $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ ab. Ab 130°C laufen die CH_3N -Protonen von **4b** und von CH_3NH_2 zu einem Austauschsignal zusammen.

*) Seite 44

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ (**5**) mit CH_3NH_2 (1:1)

39A

Zu 289 mg **5** (2.9 mmol) ($\delta^{11}\text{B}$ -32.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.11(1), -2.70(2) ppm) werden in einem NMR-Rohr bei -60°C 90 mg CH_3NH_2 (2.9 mmol) ($\delta^1\text{H}$ -2.30 ppm) mit etwas TMS aufkondensiert und das Röhrchen abgeschmolzen. Nach Erwärmen auf 20°C werden die NMR-Spektren gemessen. Sie sind mit denen aus Versuch 38 identisch, d.h. es erfolgt quantitative Umsetzung zu **3** ($\delta^{11}\text{B}$ -30.5 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.30(2), -2.77(1), -2.95(2) ppm) und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ ($\delta^1\text{H}$ -2.45(2), -2.95(0.66) ppm).

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (**4**) mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ -
Bildung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ (**3**)

40

Erhitzt man **4** ($\delta^{11}\text{B}$ -36.1 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.47(1), -2.85(1) ppm) im NMR-Rohr mit wenig $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ ($\delta^1\text{H}$ -2.45) im Unterschuß auf 100°C (Schmelzpunkt), so entweicht CH_3NH_2 (Reste bei $\delta^1\text{H}$ -2.30 ppm), während $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ vollständig verbraucht wird, nimmt **4** zu Gunsten des entstehenden **3** ($\delta^{11}\text{B}$ -31.3 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.31(2), -2.79(1), -3.00(2) ppm) entsprechend ab.

b) 130 mg **4** (0.79 mmol) werden in 0.17 ml $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (2.33 mmol, Verhältnis 1:3) gelöst und im Röhrchen zugeschmolzen. Nach 1/2 Tag bei 70°C haben sich fast zwei Drittel des Hexamethyl-borazins (**4**) unter Verbrauch von Hydrazin in eine äquivalente Menge **3** und CH_3NH_2 umgewandelt. Nach weiteren 12 Std. war **4** fast vollständig abreagiert. Neben **3** und CH_3NH_2 im Verhältnis 1:1 ist nun noch ein weiteres Mol $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ übriggeblieben, welches in Analogie zu Versuch 38 mit **3** nicht zu **5** weiterreagiert, andererseits reagiert auch das gebildete CH_3NH_2 mit **3** in Übereinstimmung mit Versuch 39 selbst nach längerer Zeit nicht wieder zu **4** zurück. Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion, während ein ähnlicher Versuch in Toluol langsamer verläuft.

Versuch zur Komprotonierung von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ -**(4)** und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ -**(5)** (2:3) zu $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NCH}_3$ -**(3)**

41

110 mg **4** (0.67 mmol) werden mit 0.17 ml **5** (1.0 mmol) in einem NMR-Rohr unter leichtem Erwärmen in einander gelöst, ohne daß eine Reaktion im NMR zu erkennen wäre. Erhitzt man mehrere Stunden auf 80 bis 100°C, so treten im NMR Signale von **3** auf unter gleichzeitiger Abnahme von **5** (vgl. Vers. 22c). Die Thermolyse von **5** schreitet beim weiteren Erhitzen fort, dabei läßt sich aus den Integrationsverhältnissen eine, wenn auch nur geringe Abnahme von **4** gegenüber **5** und **3**, was eine Reaktion nach Gleichung (64)* bestätigen würde, nicht mit Sicherheit beweisen. (Die Veränderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen).

4-Lithio-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diborolidin (**51**)

42

a) Zu einer Lösung von 0.93 g $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{NH}$ (**37**) (7.5 mmol) in 40 ml Ae. tropfen bei 0°C 4.3 ml einer ätherischen 1.75 mg LiCH_3 -Lösung (7.53 mmol). Bei der Zugabe setzt sofort Methanentwicklung ein, die sich etwa nach Zugabe der halben LiCH_3 -Menge merklich verlangsamt. Bei der Reaktion ließen sich nur 49 cm³ (0°C/750 Torr CH_4 (29.6%) abtöplern. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei -31.0 ppm (**37**) und -34.8 ppm (**51**) sowie bei -46 ppm und -1 ppm. Letzteres legt die Anwesenheit einer $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ -analogen Verbindung ($\delta^{11}\text{B} +1.4$ ppm^{81,21}) mit Bor der Koordinationszahl 4 nahe, welche bei Ringspaltung eine Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} -46$ ppm liefert.

*) Seite 114

b) Zu einer Suspension von 0.55 g $\text{LiCH}_3/\text{LiBr}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Mischkristallen (17.7 mmol, LiCH_3) in 30 ml Cyclohexan fügte man langsam unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2.20 g **37** (17.6 mmol) in 7 ml THF und 25 ml Cyclohexan. Aus der zunächst leicht gelb gefärbten Lösung fällt nach einigen Stunden ein nicht näher identifizierter Niederschlag aus. Die bei der Reaktion freigesetzte Methanmenge wird gesammelt und zu 140 cm³ (0°C/760 Torr; 35%) bestimmt. Die Umsetzung der Suspension mit 17.7 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ erbrachte das 4-Trimethylsilylderivat **52** (vgl. Vers. 43) in 29proz. Ausbeute (1 g, Kp. 78°C/4 Torr).

c) 2.95 g **37** (23.6 mmol) werden in 40 ml Pentan/THF gelöst (1+1). Bei -78°C tropft man unter Rühren langsam 11.8 ml einer 2 m $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Lösung in Hexan zu. Die sofort einsetzende Reaktion führt zu einer intensiven Gelbfärbung der Lösung und zu einem sich rasch wieder auflösenden zitronengelben, flockigen Niederschlag. Gegen Reaktionsende entfärbt sich die Lösung und **51** beginnt in feinen, farblosen Nadeln auszufallen. Bei 25°C liegt wieder eine klare, schwachgelb gefärbte Lösung vor. Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt sich nur ein einziges Signal bei -34.3 ppm; im ¹H-NMR-Spektrum verhalten sich die Flächen der beiden Signale (außer dem Lösungsmittel) bei -2.93 und 0.26 ppm wie 1:1. Bei -20°C kristallisiert das Li-Salz wieder aus. Die Lösung ist bei dieser Temperatur einige Wochen haltbar.

43

4-(Trimethylsilyl)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**52**)

44 ml einer 0.5 m **51**-Lösung setzt man bei -40°C und unter kräftigem Rühren langsam mit 2.38 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (22.3 mmol) um. **51** geht dabei zunächst in Lösung; beim Auftauen scheidet sich LiCl gut kristallisiert ab. Aus dem Filtrat isoliert man nach Abtrennen der Lösungsmittel bei 20 Torr 3.05 g **52** (70%) vom Kp. 92°C/10 Torr; $\delta^{11}\text{B}$ -32.0 ppm; $\delta^1\text{H}$ -3.00(2), -0.38(2), -0.19(3) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}$ (196.97)

Ber. C 42.69 H 10.75 B 10.98 N 21.33

Gef. C 42.53 H 10.23 B 10.68 N 20.75

Molmasse:	m/e	195	196	197	198	199	200
	Ber.	5.58	46.5	100.0	14.0	3.9	0.26
	Gef.	6.9	48.8	100.0	15.0	3.8	0.5

44

4-(Trimethylstannyl)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (53)

Wie vorstehend erhält man aus 27 ml einer 0.5 m **51**-Lösung und 2.7 g $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (13.6 mmol) in 30 ml Ae. 2.2 g **53** (56%) vom Kp. $57^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $\delta^{11}\text{B}$ -32.4 ppm; $\delta^1\text{H}$ -2.91(2), -0.43(2), -0.25(2.9) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Sn}$ (287.58)

Ber. C 29.24 H 7.36 B 7.52 N 14.61

Gef. C 28.94 H 7.27 B 7.27 N 13.80

45

4-Bis(dimethylamino)boryl-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triaza-diborolidin (54)

Zur Umsetzung werden 23.6 mmol einer frisch bereiteten **51**-Lösung mit 3.2 g $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (23.8 mmol) bei -50°C gebracht; nach Abfiltrieren von LiCl lieferte die Destillation bei Kp. $67^\circ\text{C}/1.2$ Torr 3.9 g **54** (74%); $\delta^{11}\text{B}$ -31.3(2), -29.1(1) ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +249 ppm; $\delta^1\text{H}$ -2.97(2), -2.51(4), -0.26(2) ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_3\text{N}_5$ (222.75)

Ber. C 43.14 H 10.86 B 14.56 N 31.44

Gef. C 42.51 H 10.71 B 14.20 N 31.60

Molmasse:	m/e	220	221	222	223	224	225
Ber.	1.36	16.8	70.1	100.0	8.66	0.34	
Gef.	3.2	19.2	71.6	100.0	9.4	0.9	

46

4-(N,N'-Dimethyl-diazaborolidinyl)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (55)

30 ml einer **51**-Lösung (14.1 mmol) setzt man bei -50°C mit 1.87 g $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (14.1 mmol) um. Die Destillation lieferte 2.6 g **55** (84%) vom Kp. $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Fp. 80°C . **55** sublimiert im HV bei 50°C in durchscheinenden Platten; $\delta^{11}\text{B}$ -30.7(2), -29.4(1) ppm; $\delta^1\text{H}$ -3.07(3), -2.46(3), -3.16(2), -0.26(3) ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_3\text{N}_5$ (220.73)

Ber. C 43.53 H 10.05 B 14.69 N 31.73

Gef. C 43.09 H 10.03 B 14.50 N 31.49

[→]

47

<u>Molmasse:</u>	m/e	218	219	220	221	222	223
	Ber.	1.36	16.8	70.1	100.0	8.66	0.34
	Gef.	4.0	20.0	71.6	100.0	8.9	

4-(Dimethylphosphino)-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (56)

Die Umsetzung von 12.5 mmol **51** (26.2 mmol) mit 1.2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ (12.5 mmol) bei -50°C liefert eine tiefbraunrote Lösung, aus der beim Auftauen langsam LiCl ausfällt. Die fraktionierte Destillation führte zu 1.2 g **56** (52%) vom Kp. $72^\circ\text{C}/6$ Torr. Die farblose Flüssigkeit ist sehr oxidationsempfindlich. $\delta^{11}\text{B}$ -31.0 ppm;

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$	(184.83)	$\delta^{31}\text{P}$	-19.0 ppm;
Ber.	C 38.99 H 9.82 B 11.70 N	$\delta^1\text{H}$	-0.54(2) ppm
Gef.	C 39.43 H 9.73 B 10.63 N		-1.27(2) ppm
		(D, J = 5.6)	

<u>Molmasse:</u>	m/e	183	184	185	186	187	-2.87(2) ppm
	Ber.	5.75	47.6	100.0	6.61	0.18	(-3.02 in THF)
	Gef.	7.9	51.7	100.0	8.4	0.3	

48

4-Bis(dimethylamino)phosphino-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (57)

Wie vorstehend brachte man 19.1 mmol **51** (40 ml Lösung) mit 2.96 g $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (19.6 mmol) bei -50°C zur Reaktion. Beim Kp. $53^\circ\text{C}/0.01$ Torr gingen 2.85 g (60%) **57** als farblose Flüssigkeit über; $\delta^{11}\text{B}$ -32.3 ppm; $\delta^{31}\text{P}$ -119 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.48(2), -2.41(4) D, $J_{\text{PNCH}} = 9.5$ Hz, 3.03 ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_5\text{P}$	(242.91)				
Ber.	C 39.56 H 9.96 B 8.90 N 28.83				
Gef.	C 40.29 H 10.00 B 8.90 N 28.99				

<u>Molmasse:</u>	m/e	241	242	243	244	245
	Ber.	5.69	47.2	100.0	8.77	0.34
	Gef.	6.7	48.5	100.0	12.0	0.2

49

t-Lithio-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (60)

Zu einer Lösung von 3.47 g **38** (27.8 mmol) in Petroläther/THF (1:1) tropft man bei -78°C unter kräftigem Rühren langsam 13.9 ml einer 2 m $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Lösung in Hexan. Dabei fällt zunächst ein zitronengelber Niederschlag aus. Dieser wandelt sich mit fortschreitender

Reaktion in ein weisses Pulver um, das sich in siedendem THF so gut wie nicht löst.

50

1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (61)

Zu 27.8 mmol einer Suspension von **60** in Hexan/THF tropft man bei -50°C unter kräftigem Rühren langsam 3.02 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (27.8 mmol). Beim Erwärmen der Lösung fällt nach kurzer Zeit LiCl aus. Aus dem Filtrat wurden 4.75 g **61** (87%) vom Kp. $41^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr isoliert; $\delta^{11}\text{B}$ -34.1, -33.1 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.29(1), -0.37(1), -0.25(3), -2.76(1), -3.11(1) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}$ (196.97)

Ber. C 42.69 H 10.75 B 10.98 N 21.33

Gef. C 42.17 H 10.37 B 10.90 N 20.87

Molmasse:	m/e	195	196	197	198	199	200
Ber.	5.58	46.5	100.0	14.0	3.9	0.26	
Gef.	8.9	53.5	100.0	15.7	3.9	0.3	
Dif.	3.3	7.0	(M-1)				

51

1-Trimethylstannyl-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (62)

Wie vorstehend setzt man eine Suspension von 24 mmol **60** bei -50°C mit 4.78 g $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (24 mmol) um. Die fraktionierte Destillation führte zu 5.2 g **62** (75%) vom Kp. $45^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. $\delta^{11}\text{B}$ -33.3, -31.6 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.30(2), -0.38(3), -2.80(1), -3.06(1) ppm

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Sn}$ (287.58)

Ber. C 29.24 H 7.36 B 7.52 N 14.61

Gef. C 28.80 H 7.32 B 7.40 N 14.54

Molmasse:	m/e	280	281	282	283	284	285	286	287
Ber.	1.34	2.95	1.20	4.86	22.5	57.0	60.8	90.4	
Gef.	1.35	3.3	1.3	4.9	22.0	57.2	59.5	94.5	
		288	289	290	291	292	293	294	
Ber.	76.9	100.0	14.4	15.8	9.43	17.6	1.35		
Gef.	77.0	100.0	14.5	13.8	9.2	15.8	1.3		

1-Bis(dimethylamino)boryl-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triaza-
diborolidin (63)

Nach Metallierung von 3.9 g **38** (31 mmol) erfolgt die Umsetzung mit 4.2 g $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (31.7 mmol) bei -50°C . Die fraktionierte Destillation ergab 5.2 g **63** (70%) vom Kp. $46^\circ\text{C}/1.5$ Torr.

$\delta^{11}\text{B}$ -32.1(2), -26.9 (1) ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.25(1), -0.30(1), -2.55(4), -2.80(1), -2.85(1).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_3\text{N}_5$ (222.75)

Ber. C 43.14 H 10.86 B 14.56 N 31.44

Gef. C 43.21 H 11.36 B 14.40 N 30.78

Molmasse:	m/e	220	221	222	223	224	225
	Ber.	1.36	16.8	70.1	100.0	8.66	0.34
	Gef.	1.8	17.5	71.3	100.0	9.5	

1-Dimethylphosphino-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiboro-
lidin (64)

Die Umsetzung von 24.9 mmol **60** in Hexan/THF bei -50°C mit 2.0 ml $\text{ClP}(\text{CH}_3)_2$ (24.9 mmol) führt zu einer tiefbraunen Lösung aus der bei 20°C weißes LiCl ausfällt. Aus dem Filtrat ließen sich 3.05 g **64** (66%) als farblose, oxydationsempfindliche Flüssigkeit vom Kp. $55^\circ\text{C}/0.01$ Torr abdestillieren; $\delta^{11}\text{B}$ -32.5, -34.7 ppm; $\delta^{31}\text{P}$ -15 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.30(1), -0.55(1) D, $J_{\text{PNBCH}}=2$ Hz, -1.29(2) D, $J_{\text{PCH}}=6.8$ Hz, -2.71(1), -3.06(1)

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ (184.83)

Ber. C 38.99 H 9.82 B 11.70 N 22.74

Gef. C 39.14 H 9.94 B 11.60 N 22.73

Molmasse:	m/e	183	184	185	186	187
	Ber.	5.75	47.6	100.0	6.61	0.18
	Gef.	5.8	48.1	100.0	5.4	

1-Bis(dimethylamino)phosphino-2,3,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-tri-
azadiborolidin (65)

14.1 mmol metallisiertes **38** werden bei -50°C langsam mit 2.18 g $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (14.1 mmol) umgesetzt. Das bei Raumtemperatur von LiCl befreite Filtrat liefert bei Kp. $59^\circ\text{C}/0.01$ Torr 2.8 g (82%) **65** als wasserklare Flüssigkeit; $\delta^{11}\text{B}$ -32.2, -34.1 ppm; $\delta^{31}\text{P}$ -114.5

ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.29(1), -0.55(1) D, $J_{\text{PNBCH}} = 2.6$ Hz, -2.42(4) D, $J_{\text{PNCH}} = 9.8$ Hz, -2.76(1), -3.21(1) ppm

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_3\text{N}_5\text{P}$ (242.91)

Ber. C 39.56 H 9.96 B 8.90 N 28.83

Gef. C 39.90 H 10.18 B 8.70 N 29.23

<u>Molmasse:</u>	m/e	241	242	243	244	245
	Ber.	5.69	47.6	100.0	8.77	0.34
	Gef.	5.3	49.2	100.0	9.2	

55

Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan ¹³⁾ (10)

151 g CH_3BBr_2 (0.825 mol) in 50 ml C_6H_6 wurden in der Kälte mit 97 ml " H_2S_5 " (159 g, 0.98 mol) gelöst in 200 ml $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CS}_2^*$ (5+1), umgesetzt. Nach 20 h Erhitzen unter Rückfluß war die HBr-Entwicklung praktisch beendet und die Reaktion laut NMR vollständig (in CS_2 alleine war sie nach 4 Tagen nicht quantitativ). Nach Abdestillieren von CS_2 und C_6H_6 bei 200-300 Torr über eine kurze Vigreuxkolonne wurden 54 g **10** (90%) bei Kp. $59^\circ\text{C}/5$ Torr vom zurückbleibenden Schwefel abgetrennt.

$\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm; $\delta^1\text{H}$ -1.20 ppm

$\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_2\text{S}_3$ (147.87)

Ber. C 16.25 H 4.09 B 14.62

Gef. C 16.33 H 3.99 B 14.43

<u>Molmasse:</u>	m/e	146	147	148	149	150	151	152
	Ber.	5.77	47.6	100.0	10.9	13.3	0.80	0.63
	Gef.	5.5	48.3	100.0	10.4	12.2	0.8	0.6 (20eV)

56

Tetramethyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiborolidin (66)

Zu 10.3 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (86 mmol) in 50 ml Ae. tropft man unter guter Durchmischung eine verdünnte ätherische Lösung von 3.1 ml $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (43 mmol); nach kurzem Aufkochen wird mit 0.77 ml H_2O

^{*}) Es wird so lange CS_2 hinzugegeben, bis mit $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{S}_x$ eine einzige Phase entsteht.

Tropfen für Tropfen versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung refluxiert. Beim Einengen der Lösung fallen farblose Kristalle aus, die nach Abfritten bei 100°C/15 Torr sublimieren. Das Sublimat wird aus Ae. umkristallisiert, wobei 4.75 g **66** (88%) in farblosen Platten bis dicken Nadeln vom Fp. 104°C anfielen: $\delta^{11}\text{B}$ -31.5 ($h_{1/2}$ 70 Hz) monomer, -12.5 ($h_{1/2}$ 70 Hz) dimer (vgl.Tab. S.), -22.0 ($h_{1/2}$ 770 Hz) Austauschsignal!; $\delta^1\text{H}$ monomer: -3.04(1), -0.37(1), dimer: -2.58(1), -0.10(1) ppm (CDCl_3).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ (125.78)

Ber. C 38.20 H 9.62 B 17.19 N 22.27

Gef. C 38.48 H 9.60 B 16.58 N 20.88

Molmasse: m/e 124 125 126 127

Ber. 5.82 48.0 100.0 4.4

Gef. 5.7 47.8 100.0 4.6 (11eV)

57

2,5-Dimethyl-3,4-diäthyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (67)

In die zweite Hälfte der Reaktionslösung **41a** (50 mmol), (vgl.Vers.7, Umsetzung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$ (2:1)) bringt man unter Rühren und Refluxieren in die geschlossene Apparatur 60 mmol H_2S ein und hält sie ständig in Umlauf, wobei ein CO_2 -Durchgangskühler, zwischen zwei Rückschlagventilen geschaltet, als Umlaufpumpe für das H_2S wirkt. Entstandenes, weniger flüchtiges CH_3SH (Kp. 6°C) wird durch eine Kühlfalle im Umlaufsystem bei -15°C zurückgehalten. Ein Teil des H_2S geht durch das Überdruckventil verloren, ein anderer Teil löst sich in dem mitgerissenen Ae. in der zwischengeschalteten CH_3SH -Falle. Auch nach 2 Tagen erreicht man auf diese Weise nur eine ca. 15%ige Umsetzung ($\delta^{11}\text{B}$ (**41a**) -66.5, 45.7, -33.5; (**67**) -40.5). [Verbesserte Versuchsdurchführung s.Vers. 58]. Durch weiteres Einleiten von H_2S kann der Anteil an **67** ($\delta^{11}\text{B}$ -40.5 ppm) auf ca. 40% erhöht werden. Die Fraktionierung nach Abdestillieren des Ae. ergibt neben einem Vorlauf bei Kp. 40°C/12 Torr 0.3 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, einen bräunlichen, undestillierbaren Rückstand und einen Nachlauf bei 50°C/4 Torr, der außer Hydrolyseprodukten und noch Schwefelhaltigen Produkten hauptsächlich $[\text{CH}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ (**33**) ($\delta^{11}\text{B}$ -33.4) enthielt, schließlich bei Kp. 50°C/12 Torr 2.3 g (27%) **67**; $\delta^{11}\text{B}$ -40.5 ppm, $\delta^1\text{H}$ -3.33 Q (2), -1.05 T (3), -0.43 (3) ppm.

[→]

$C_6H_{16}B_2N_2S$ (169.89)

Ber. C 42.42 H 9.49 B 12.73 N 16.49

Gef. C 43.96 H 8.05 B 10.40 N 14.55

58

Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (23)

Zu 38.0 g $CH_3B(SCH_3)_2$ (31.6 mmol) in 300 ml Benzol werden 9.5 g $CH_3NHNHCH_3$ (15.8 mmol) eingetropft und das entstehende CH_3SH durch Aufkochen weitgehend vertrieben. Die erhaltene Reaktionslösung ($\delta^{11}B$ -66.6, -45.3 und -31.1 ppm; δ^1H : Multipletts bei -2,7 (NCH_3), -2.0 (SCH_3) und -0.4 ppm (BCH_3), vgl. Vers. 28) wird unter Kühlung mit H_2S gesättigt und anschließend unter weiterem Einleiten von H_2S zum Sieden erhitzt; laut NMR ist die Umsetzung nach 30 Min. zu mehr als 50%, nach 100 Min. praktisch quantitativ abgelaufen. Nach Vertreiben von CH_3SH , überschüssigem H_2S und Abdestillieren des Benzols ergab die 1. Fraktion zwischen 60° und 65°C/33 Torr 5 g eines Gemisches von hauptsächlich $CH_3B(SCH_3)_2$ und **23**, während die Hauptfraktion bei Kp. 100°C/25 Torr, 18 g reines **23** (84%) als wasserklare Flüssigkeit von im ersten Moment aromatischem, doch dann von H_2S überdecktem Geruch übergang. Aus saurer Cd^{2+} -Lösung fällt **23** sofort als gelbes CdS aus. $\delta^{11}B$ -39.3 ppm, $\delta^{14}N$ +245 ppm, δ^1H -3.18(1), -0.59(1) ppm.

$C_4H_{12}B_2N_2S$ (141.84)

Ber. C 33.87 H 8.53 B 15.24 N 19.75

Gef. C 34.46 H 8.96 B 14.21 N 19.66

Molmasse: m/e 140 141 142 143 144

Ber. 5.81 47.9 100.0 6.23 4.48

Gef. 5.8 48.6 100.0 6.7 3.4

[**23** reagiert :

- nicht mit CH_3J ,
- nicht mit PbO ,
- nicht mit $C_6H_5PH_2$
- mit $HgBr_2$ zu einer tiefblau gefärbten Komplexverbindung, die bei Hydrolyse HgS liefert, vgl. Fußnote S. 91]

2,4,5-Trimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (29)

Zu 3 ml **10** (2.79 g, 23.2 mmol) $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$, vorgelegt in 30 ml Ae., fügt man bei 0°C tropfenweise 1.04 ml CH_3NHNH_2 (10.6 mmol) in 15 ml Ae. die Reaktion macht sich an einer intensiven Gelbfärbung und Trübung (zwischenzeitliche Bildung von Addukten und Abscheidung von Schwefel) und an der einsetzenden H_2S -Entwicklung bemerkbar. Durch 2-stdg. Rühren und Refluxieren wird die Reaktion unter Klärung der Lösung nach Absetzen des Schwefels an der Kolbenwand vervollständigt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielten wir 2.34 g (97%) **29** vom Kp. 58°C/4 Torr und Fp. 42°C als farblose Kristalle; $\delta^{11}\text{B}$ -39.2, -39.8 ppm, $\delta^1\text{H}$ -6.43(1), -3.19(3), -0.61(3) und -0.60(3) ppm.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ (127.81)

Ber. C 28.19 H 7.89 B 16.92 N 21.92

Gef. C 28.48 H 7.66 B 15.32 N 20.83

Molmasse: m/e 126 127 128 129 130

Ber. 5.81 47.9 100.0 6.23 4.48

Gef. 5.8 48.8 100.0 6.2 4.1 (15eV)

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit CH_3NHOH (1:1), Isolierung von Trimethyl-1,3,5,2,4-oxathiazadiborolidin (**68**)

Eine ätherische Lösung von 1.7 g frisch isoliertem CH_3NHOH (36 mmol) wird langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 5.34 g **10** (36 mmol) in 20 ml Ae. getropft. Dabei fällt intermediär ein weißer Niederschlag aus. Nach 2 stdg. Rückflußkochen ist die H_2S -Entwicklung beendet und Schwefel setzt sich ab. Nach Verjagen des Ae. isoliert man bei Kp. 59°C/74 Torr 4.0 g **68** (86%), während im Nachlauf bei 38°C/20 Torr noch 50% **10** enthalten sind.

$\delta^{11}\text{B}$ -48.2(1), -38.8(1) ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.62(1), -0.69(1), -3.33(1) ppm.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{NOS}$ (128.79) $\delta^{14}\text{N}$ +159 ppm

Ber. C 27.98 H 7.04 B 16.79 N 10.88

Gef. C 28.31 H 7.22 B 16.22 N 10.21

Molmasse: m/e 126 127 128 129 130 131

Ber. 5.81 47.9 100.0 6.23 4.48

(20eV) Gef. 1.0 13.7 64.2 100.0 6.2 4.3

Dif. 1.0 7.9 16.3 (M-1)

61

Umsetzung von Trimethyl-1,3,5,2,4-oxathiazadiborolidin (68) mit CH_3NH_2 (1:1), Darstellung von Tetramethyl-1,2,4,3,5-oxadiazadiborolidin (69)

Aus einem gekühlten Tropftrichter tropft man langsam eine Lösung von 0.6 ml CH_3NH_2 (14 mmol) in 30 ml Ae. zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 1.59 g **68** (12.3 mmol) in 20 ml Ae. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag geht beim Rühren und Rückflußkochen wieder in Lösung. Die eingeeengte RL zeigt im ^1H -NMR-Spektrum abgesehen vom Lösungsmittel ausschließlich Signale von **69**, das sich nach Abdestillieren des Ae. als farblose Flüssigkeit bei $30^\circ\text{C}/40$ Torr destillieren läßt. Ausbeute: 1.2 g (78%) **69**. Ein gelber bis rötlicher, fester Destillationsrückstand zeigt im ^{11}B -Spektrum Signale bei -22.3 und -7.8 ppm.

$\delta^{11}\text{B}$ -34.6(1), -30.8(1) ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.32(1), -0.35(1), -3.19(1) ppm.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ (125.78)

Ber. C 38.20 H 9.62 B 17.19 N 22.27

Gef. C 37.86 H 9.33 B 16.65 N 21.89

Molmasse: m/e 124 125 126 127

Ber. 5.82 48.0 100.0 4.4

Gef. 7 51.2 100.0 5.8 (11eV)

3-4% (M-1)

[Ein Versuch, **69** mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und CH_3NH_2 direkt aus $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$ durch Umsetzung mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ darzustellen, schlug fehl, da das Hydrochlorid auch nach Wochen nicht mit dem $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ reagierte. Der direkte Einsatz des Hydrochlorids von CH_3NHOH unter Umgehung der verlustreichen Isolierung der freien Base läßt sich unter Umständen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ erreichen (s. Vers. 63)]

62

Versuch zur Darstellung von 2,3,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-oxadiazadiborolidin (69a)

5.4 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (45 mmol), gelöst in 20 ml Ae. werden unter Rühren und Kühlung mit Trockeneis/Isopropanol mit einer ätherischen Lösung von 1.06 g CH_3NHOH (22.5 mmol) versetzt und anschließend 0.55 ml NH_3 (23.5 mmol) aufkondensiert. Der auftretende weiße Niederschlag geht beim Rückflußkochen unter CH_3SH -Entwicklung wieder in Lösung. Nach Abdestillieren des Ae. erhält man 1.7 g einer Flüs-

sigkeit bei 50°C/40 Torr, die durch ca. 30% $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ (**4a**) ($\delta^{11}\text{B}$ -34.8; $\delta^1\text{H}$ -0.26 ppm) verunreinigt ist und sich von **69a** ($\delta^{11}\text{B}$ -34.5(1), -30.2(1); $\delta^1\text{H}$ -0.33(1), -0.35(1), -3.21(1) ppm) destillativ nicht trennen läßt. [**69a** läßt sich sicher rein aus **68** mit NH_3 darstellen].

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ (111.63)

Ber. C 32.28 H 9.03 N 25.10

Gef. C 31.24 H 9.50 N 25.08

63

Versuch zur Darstellung von Trimethyl-1,3,5,2,4-dioxazadiborolidin (**70**)

Zu einer Suspension von 2.25 g $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$ (27 mmol) in Ae. wird unter Kühlung 4 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (28.6 mmol) zugetropft, wobei sich feinkristallines $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$ bildet; unter Kühlung auf -60°C versetzt man nun mit 4.0 g **10** (27 mmol) in 20 ml Ae. und anschließend tropfenweise mit 0.45 ml H_2O (25 mmol), dabei gibt sich die Reaktion in einer intensiven Gelbfärbung und beim Auftauen an der Entwicklung von H_2S und der Abscheidung von Schwefel zu erkennen. Nach Rühren über Nacht wird vom schmierigen Hydrochlorid- und Schwefel-Niederschlag (wasserhaltig?) abgetrennt. Nach NMR-Spektren lassen sich als Hauptprodukte nur $(\text{CH}_3\text{BO})_3$ (**16**) und **68** eindeutig identifizieren. Die Bildung von **68** ($\delta^{11}\text{B}$ -48.5(1), -38.7(1); $\delta^1\text{H}$ -0.63(1), -0.70(1), -3.35(1) ppm) und **16** ($\delta^{11}\text{B}$ -33.1; $\delta^1\text{H}$ -0.38 ppm), von denen sich je eine Probe bei Kp. 79° und Kp. 41°C/30 Torr isolieren läßt, zeigt, daß CH_3NHOH nicht quantitativ reagiert hat. *

*) Die Entstehung von **70** bleibt bei einer anderen Versuchsdurchführung nicht ausgeschlossen: Nach längerem Stehen überziehen sich die Wände eines Kolbens mit kleinen Kristallen, die mit den folgenden Analysendaten auf ein eventuell dimeres **66**, Vers.56 Hydrolyseprodukt **70** von **69** hindeuten:

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (112.73)

Ber. C 31.96 H 8.05 N 12.43

Gef. C 29.35 H 7.54 N 12.43

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit CH_3NH_2 (1:1), Isolierung von Tri-methyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin (**12**) und Pentamethyl-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin (**13**)

15 ml **10** (14.8 g, 0.1 mol) werden in 40 ml Ae. gelöst und nach Kühlung mit Isopropanol/ CO_2 unter Rühren 4.5 ml CH_3NH_2 (0.11 mol) hinzukondensiert. Die zuerst gelbe, dann milchigweiße Reaktionslösung klärt sich beim Auftauen und kurzem Rückflußkochen unter Entwicklung von H_2S und unter Bildung von wenig gelbem Niederschlag ($\text{S}, (\text{CH}_3\text{NH}_3^+)_2\text{S}_x^{2-}$). In der eingeengten Reaktionslösung lassen sich NMR-spektroskopisch folgende Produkte nachweisen:

10 (24%)	$\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm	$\delta^1\text{H}$ -1.18 ppm
12 (67%)	-54.3 ppm	-0.79(2), -3.07(1) ppm
13 (9%)	-48.2(2), -39.2(1)	-0.72(2), -0.63(1), -2.99(2)
4 (<1%)	-36.0(Schulter)	-0.48(1), -2.88(1) ppm

Der nicht quantitative Verbrauch des CH_3NH_2 bei der Reaktion kann nicht alleine durch die Bildung von **13** und **4** erklärt werden, sondern wahrscheinlich auch durch Bildung von Ammoniumsulfiden.

Bei der Fraktionierung des flüssigen Rückstandes durch mehrmaliges sehr langsames Destillieren über eine 75 cm-Drehbandkolonne lassen sich unter Verwerfung von Zwischenfraktionen neben 3.23 g **10** (22%) (Kp. $62^\circ\text{C}/17$ Torr), 8.4 g **12** (58%) (Kp. $82^\circ\text{C}/17$ Torr) und 0.6 g **13** (5.4%) (Kp. $90^\circ\text{C}/10$ Torr) als farblose Flüssigkeiten isolieren, wobei **12** langsam zu farblosen Prismen vom Fp. 38°C erstarrt.

12 , $\delta^{11}\text{B}$ -54.2 ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +237 ppm; $\delta^1\text{H}$ -3.07(1), -0.79(2) ppm.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{NH}_2$ (144.85)

Ber.	C 24.88	H 6.26	B	N
Gef.	C 23.84	H 6.12	B	N

Molmasse:	m/e	143	144	145	146	147	148	149
	Ber.	5.77	47.6	100.0	9.1	8.9	0.47	0.23
	Gef.	6.3	48.0	100.0	8.8	8.1	0.4	0.1 (20eV)

13 , $\delta^{11}\text{B}$ -48.2(2), -39.3(1) ppm; $\delta^{14}\text{N}$ +242 ppm;
 $\delta^1\text{H}$ -0.72(2), -0.63(1), -2.99(2) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}$ (167.68)

Ber.	C 35.81	H 9.02	B	N 16.71
Gef.	C 36.24	H 9.10	B	N 16.45

[→]

<u>Molmasse:</u>	m/e	165	166	167	168	169	170	171
	Ber.	1.37	17.0	70.5	100.0	9.32	4.55	0.25
	Gef.	1.3	17.3	70.6	100.0	9.35	4.0	0.25 (20eV)

65

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit NH_3 (1:1), Bildung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin und 2,4,6-trimethyl-3,5-dihydro-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin (**14**) und (**15**)

Zu einer -60°C kalten Lösung von **10** (14.8 g, 0.1 mol) in 50 ml Ae. werden langsam 3 ml NH_3 (0.12 mmol) hinzukondensiert. Der zunächst gebildete Niederschlag geht beim Rühren über Nacht bei RT wieder in Lösung, während sich wenig gelblichweißer Schwefel abscheidet. Es wird kurzzeitig erwärmt, um alles H_2S zu vertreiben und anschließend der Ae. abdestilliert. NMR der Reaktionslösung:

10	(50%)	$\delta^{11}\text{B}$	-70.3 ppm	$\delta^1\text{H}$	-1.2 ppm
14	(19%)		-53.6 ppm		-0.80 ppm
15	(28%)		-48.4(2), -36.0(1) ppm		-0.65(2), -0.42(1) ppm
4a	(3%)		-34.5 ppm		-0.27 ppm

Bei der Fraktionierung des Reaktionsgemisches lassen sich im Vorlauf bei $35^\circ\text{C}/20$ Torr 0.79 g **4a** und bei $65^\circ\text{C}/22$ Torr die Hauptmenge (7.2 g) **10** als etwas weniger flüchtige Komponenten abtrennen, während sich **14** und **15** trotz wiederholter Destillation über eine 75 cm-Mikrodrehbandkolonne nicht voneinander trennen ließen. Die letzte Fraktionierung der **14**- und **15**-haltigen Fraktion ergab folgendes Bild:

I	$68.5^\circ\text{C}/22$ Torr	0.85 g	15 (52%),	14 (30%),	10 (13%)	4 (5%)
II	$71^\circ\text{C}/23$ Torr	2.45 g	(66%)	(34%)		
III	$71^\circ\text{C}/22$ Torr	2+61 g	(55%)	(45%)		
IV	$70^\circ\text{C}/21$ Torr	1.38 g	(52%)	(48%)		
Rü	-	0.95 g	(22.5)	(77.5)		

14, $\delta^{11}\text{B}$ -53.6; $\delta^{14}\text{N}$ +226; $\delta^1\text{H}$ -0.80 ppm

$\text{C}_2\text{H}_7\text{B}_2\text{NS}_2$ (130.83), Kp: $70^\circ\text{C}/21$ Torr

<u>Molmasse:</u>	m/e	129	130	131	132	133	134	135
	Ber.	5.8	47.8	100.0	8.0	8.87	0.37	0.23
	Gef.	6.0	48.0	100.0	7.5	8.5	0.3	0.2

[→]

15 , $\delta^{11}\text{B}$ -48.5(2), 36.0(1); $\delta^{14}\text{N}$ +250; $\delta^1\text{H}$ -0.65(2), -0.42(1) ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}$ (139.63), Kp. $69^\circ\text{C}/22$ Torr

<u>Molmasse:</u>	m/e	137	138	139	140	141	142	143
	Ber.	0.14	17.2	71.2	100.0	7.21	4.45	0.16
	Gef.	0.1	17.0	71.3	100.0	7.3	4.4	0.14 (15eV)

66

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit H_2O , (1:1)

Zu einer eisgekühlten Ae.-Lösung von 3.5 ml **10** (3.84 g, 26 mmol) werden 0.45 ml H_2O (25 mmol), gelöst in 250 ml Ae., zugetropft. Nach H_2S -Entwicklung lassen sich in der eingeeengten RL. im Molverhältnis 2:3 Trimethylboroxol ($\delta^{11}\text{B}$ -33.4 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.35 ppm)(**16**), Kp. 79°C und unverändertes **10** ($\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -1.2 ppm), Kp. $60^\circ\text{C}/15$ Torr, nachweisen und von einem gelben Rückstand (Schwefel) destillativ abtrennen.

67

Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BS})_3$ (**11**) mit CH_3NH_2 (1:1)

2.31 g **11** (6.4 mmol) in 100 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung und unter kräftigem Rühren langsam mit einer ätherischen Lösung von 0.28 ml CH_3NH_2 (6.4 mmol) versetzt. Die zunächst auftretende Fällung geht beim Rückflußkochen unter H_2S -Entwicklung wieder in Lösung. Aus dem ^1H -NMR der RL. ersieht man, daß neben wenig $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$ (**18**) (-2.75 ppm)* eine einzige weitere N- CH_3 -haltige Substanz (-2.85 ppm)* entstanden ist, die in unten genannten Fraktionen enthalten ist. In den beim Einengen und Abkühlen zuerst ausfallenden N-armen Fraktionen (N 0.12 bis 2.23%) und C 66.34, H 4.69%) läßt sich neben **11** ($\delta^{11}\text{B}$ -63.6 ppm) mit $\delta^{11}\text{B}$ -28 ppm und m/e 312 (3^{11}B) hauptsächlich Triphenylboroxol nachweisen (Hydrolyse!)*. Aus dem Rückstand (N zwischen 5.12 und 5.97%) erhält man nach Umkristallisieren aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**17**), Fp. 138°C , $\delta^{11}\text{B}$ breit zwischen -40 und -47 ppm; $\delta^1\text{H}$ -2.85(2), -7.3 M(5) ppm.

17 3,5-Dimethyl-2,4,6-triphenyl-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}$ (353.90)

Ber. C 67.88 H 5.98 B 9.17 N 7.92

Gef. C 66.56 H 5.66 B 8.89 N 7.57

[→]

*) C_6H_5 -Signale Si -7.42 in der RL. überlagern sich und sind nicht charakteristisch.

) $(\text{RBO})_3$ ließ sich nachträglich im verwendeten $(\text{RBS})_3$ (11**) nachweisen.

<u>Molmasse:</u>	m/e	351	352	353	354	355	356	357
	Ber.	1.2	15.4	65.4	100.0	24.2	6.58	0.94
	Gef.	2.0	18.3	70.0	100.0	24.5	6.8	1.5 (70eV)
	Dif.	0.8	2.9	4.6	(M-1)			

Mit m/e 312 und m/e 338 finden sich Verunreinigungen von $(C_6H_5BO)_3$ und $(C_6H_5B)_3(NCH_3)_2O$ als Hydrolyseprodukte von **17**. Es gibt keinen Hinweis auf die Existenz von **17a**, dem Monoamino-lyseprodukt von **11**.

Tetramethyl-1,3,5,2,6-thiadiazadiborin-thion-4 (**71**)

68

2.15 ml $(CH_3B)_2S_3$ (**10**) (2.0 g, 13.5 mmol) und 1.41 g $(CH_3NH)_2CS$ (13.5 mmol) wurden in je 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei $-60^\circ C$ unter Rühren zusammengetropft. Der zunächst gebildete weiße Niederschlag löst sich beim Erwärmen unter H_2S -Entwicklung in der gelben Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelber Feststoff zurück, der sich bei $80^\circ C$ im HV in Form einer gelblichen harten Kristallmasse sublimieren läßt. Umkristallisieren der Sublimate aus CH_2Cl_2 -Lösung führte nach schnellem Abfristen in der Kälte zu 1.61 g **71** (64%) farblosen, in CH_2Cl_2 löslichen Kristallen vom Fp. $61^\circ C$ [$\delta^{11}B$ -47.5 ppm, $\delta^{14}N$ +211 ppm, δ^1H -3.60(1), -0.93(1) ppm]. Bei dem Sublimationsrückstand handelt es sich weitgehend um den bei der Reaktion anfallenden und in CH_2Cl_2 nur noch schlechtlöslichen Schwefel. Kleine Signale in der Reaktionslösung und in der Mutterlauge bei $\delta^{11}B$ -34.0 ppm, δ^1H -0.61(1) und -3.30(1) und -3.30(1) ppm können nur vom Hydrolyseprodukt Tetramethyl-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-thion-4(**71a**), einem Isomeren zu **74**, stammen, welches zwar nicht isoliert werden konnte aber im MS-Spektrum eindeutig nachzuweisen ist. m/e: 168 (ber. 5.75/gef.5.2), 169(47.5/47.7), 170(100.0/100.0), 171(8.4/10.8), 172(4.6/4.7).

$C_5H_{12}B_2N_2S_2$ (185.91)

Ber. C 32.30 H 6.51 B 11.63 N 15.07

Gef. C 31.01 H 6.22 B 10.92 N 14.71

<u>Molmasse:</u>	m/e	184	185	186	187	188	189
	Ber.	5.71	47.3	100.0	11.2	9.03	0.65
	Gef.	5.6	47.3	100.0	11.8	9.2	0.7

69

Umsetzung von (71) mit CH_3J

0.5 g $\text{SC}(\text{NCH}_3\text{BCH}_3)_2\text{S}$ (2.7 mmol) werden in Toluol, ein anderer Teil auch in Ae. mit CH_3J 1:1, sowie später 1:4, versetzt und mehrere Tage am Rückfluß gekocht, bzw. 2 Wochen stehengelassen. Außer einer intensiven Gelbfärbung (Hydrolyse!) ließ sich NMR-spektroskopisch, abgesehen von einer geringen Hydrolyse keine Reaktion feststellen. Auch das Ausbleiben eines Niederschlages ist ein Anzeichen, daß sich ein entsprechendes 'Thiuroniumsalz' unter den gegebenen Bedingungen nicht bildet.

70

3,5-Dihydro-2,6-dimethyl-1,3,5,2,6-thiadiazadiborin-thion-4 (72)

Unter Kühlung mit Trockeneis werden 1.46 g $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (10) (9.9 mmol) und 0.75 g $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (9.9 mmol) -jeweils in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst-zusammengegeben und 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Dabei geht der anfangs gebildete Niederschlag nicht wieder in Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lassen sich nur wenige Kristalle bei $100^\circ\text{C}/\text{HV}$ von dem gelben nahezu unlöslichen Rückstand absublimieren, der neben Schwefel eine nicht näher untersuchte polymere Borverbindung enthält. Das Sublimat, Fp. 85°C , läßt sich gemäß NMR-Daten: $\delta^{11}\text{B}$ -47.8 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.79 ppm als 72 (<10%), verunreinigt mit ca. 5% Hydrolyseprodukt als Dimethyl-oxadiazadiborin-thion(72a), $\delta^{11}\text{B}$ -35.1, $\delta^1\text{H}$ -0.50 ppm erkennen.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (157.85)

Ber. C 22.83 H 5.11 B 15.25 N 17.25

Gef. C 21.16 H 5.16 B 14.70 N 14.59

3,5-Dihydro-2,6-dimethyl-1,3,5,2,6-thiadiazadiborinon-4 (73)

71

Nach Zusammentropfen einer Lösung von 0.42 g $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ (7.0 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 (schlecht löslich) mit einer Lösung von 1.04 g $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (10) (7.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird die entstandene milchige Suspension über Nacht unter Rückfluß erhitzt; nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbliches festes Produkt, das sich nicht sublimieren und in CH_2Cl_2 kaum lösen läßt (keine NMR-Signale). Durch mehrmaliges Ausziehen mit siedendem CH_2Cl_2 läßt sich nach Einengen und mehrtägigem Stehen bei -15°C ein voluminöser weißer Niederschlag isolieren, den man durch nochmaliges Umkristallisieren kristallin erhält; 0.2g (20%) 73

[→]

Fp. 106°C; $\delta^{11}\text{B}$ -48.5, $\delta^1\text{H}$ -0.74 ppm (Hydrolyseprodukt (~5%)
 $\delta^{11}\text{B}$ -34,0 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.44 ppm).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{B}_2\text{N}_2\text{OS}$ (141.79)

Ber. C 25.41 H 5.69 B 15.25 N 19.76

Gef. C 25.17 H 5.92 B 14.78 N 19.39

Tetramethyl-1,3,5,2,6-thiadiazadiborinon-4 (74)

72

Zu 1.2 ml $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) (1.1 g, 7.4 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -60°C in eine Lösung von 0.65 g $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{CO}$ (7.4 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 . Dabei fällt sofort ein gelblichweißer Niederschlag aus, dessen Menge im Verlauf der weiteren Reaktion beim Auftauen zu einem dicken Kristallbrei anwächst. Nach Verdünnen mit 20 ml CH_2Cl_2 wird noch 5 Std. gekocht, wobei unter H_2S -Entwicklung eine gelbe, klare Lösung entsteht, aus der beim Abkühlen feine Kriställchen ausfallen (wahrscheinlich Schwefel). NMR-Spektrum der Lösung: $\delta^{11}\text{B}$ -49.0 ppm, $\delta^1\text{H}$ -3.15(1) und 0.80(1) ppm, 90% **74**; $\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -1.19 ppm, 10% **10** und 2% Hydrolyseprodukt (Tetramethyl-1,3,5,2,6-oxadiazadiborinon-4) bei $\delta^{11}\text{B}$ -34 ppm, $\delta^1\text{H}$ 0.51(1) und -2.95(1) ppm. Von der etwas eingeengten Lösung wird nach Ausfrieren und Abtrennung des auskristallisierten Schwefels das restliche Lösungsmittel verjagt und das Produkt bei Kp. 43°C/0.01 Torr (0.6 g (57%) **74**) überdestilliert. Es erstarrt in der Vorlage zu farblosen, durchsichtigen Plättchen vom Fp. 45°C.*

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{OS}$ (169.85)

Ber. C 35.36 H 7.12 B 12.73 N 16.49

Gef. C 34.06 H 6.67 B 11.21 N 15.82

Molmasse: m/e 168 169 170 171 172

Ber. 5.75 47.5 100.0 8.39 4.58

Gef. 5.7 48.3 100.0 8.4 4.6

[Im MS finden sich auch wenige % von **71**, dieses muß durch Schwefelung der C=O Gruppe mittels H_2S_2 , S_x , oder **10** entstanden sein]

*) Ein Teil **74** muß beim Abtrennen des Schwefels verloren gegangen sein.

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit N_2H_4 (1:1) und (2:1), Versuch zur Darstellung von 2,5-Dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**30d**), Isolierung von Tetramethyl-3,7-dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetraborabicyclo-[3.3.0]-octan (**30**)

73

Zu 20 ml einer eisgekühlten Lösung von 5 ml **10** (31.4 mmol) wird unter Rühren tropfenweise 1 ml N_2H_4 (31.4 mmol) zugegeben (I). Es fällt sofort ein zäher gelber Niederschlag aus. Nach 1-stdg. Rückflußkochen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand einer Vakuum-Sublimation unterworfen. Ab 40°C/HV sublimieren 0.76 g **30** (24,5%) verunreinigt mit 20% **30c** in farblosen bis gelblichen Nadeln vom Fp. 100°C ab. Eine zweite Fraktion (0.3 g) bei 70°C/HV ($\delta^{11}\text{B}$ -39.0 und -50.0 ppm) besteht laut ^1H -NMR und C,H,N-Analysen aus einem Gemisch mit einer Bruttozusammensetzung ähnlich **30**. Bei der Resublimation lassen sich daraus nur wenige Nadeln von **30** abtrennen, während der Rückstand nicht mehr flüchtig war. .

	10	N_2H_4	30	30c	30d	N_2H_4 - Verlust *
$\delta^1\text{H}$ [ppm]	-1.20	--	-0.95	-0.62(1) -0.87(1)	-0.59(3) -6.80(1)	(ber.)
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	-70.3	--	-51.0	-37.5(1) -46.5(1)	-39.0	--
<u>I.</u> (4.6g) 100%		(1g) 100%	--	--	--	--
RL	< 10%	--	23%	46%	~11%	33%
RL (24h) eingeeengt	--	--	23%	32%	~ 5%	52%
Sublimat I		(0.76g) 20%		4.5%	--	--
Rückstand	--	--	--	--	--	85%
<u>II.</u> (14.8g) 100%		(1,6g) 50%	--	--	--	--
RL	43%	--	25%	26%	< 5%	9%
Destil.	40%	--	--	--	--	--
Sublimat II	-	-- (2,6g) 22%		5%	--	--
Rückstand	-	--	--	--	--	34%

(Prozentangaben in Molprozent auf 100% [B] **10** bezogen)

[Reaktionsverlauf aus NMR-Messungen]

*) N_2H_4 -Verlust durch Polymer, oder Salzbildung im Rückstand.

Ein 2. Ansatz (II) mit 14.8 g **10** (0.1 mol) und 1.6 g N_2H_4 (0.05 mol), (2:1) brachte 2.6 g (26.5%) **30**, verunreinigt mit **30c** (20%) ($\delta^{11}B$ -46.5, -37.5 ppm; δ^1H -0.86(1), -0.61(1) ppm). **30c**, welches in der RL das Hauptprodukt darstellt (46%, s.u.) ließ sich jedoch nicht isolieren. Beim Sublimieren verschwindet **30c** weitgehend im unsublimierbaren Rückstand.

Die Resublimation von Sublimat I und II bei 60°C/0.01 Torr ergibt ein NMR-reines **30**, wobei 30% als unsublimierbarer Rückstand (Polymer) zurückbleibt. Das Massenspektrum zeigt aber noch 7-8% Verunreinigung bei m/e 194, wahrscheinlich **30c**, und die Hydrolyseprodukte (<5%) **30b** (180), **30e** (164), **75c** (98) und Trimethylboroxol (126/111). Zweimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 ergeben **30c**-freie farblose Nadeln* von **30**, Fp. 102°C. Der Reaktionsrückstand enthält neben Schwefel ein unlösliches und nicht sublimierbares C,H,N,B-haltiges Harz (16% C, 5-16% N, 4% H, grüne Flamme B).

30, $\delta^{11}B$ -50.8 ppm, δ^1H -0.97 ppm

$C_4H_{12}B_4N_2S_2$ (195.52)

Ber. C 24.57 H 6.19 N 14.33 B 22.12

Gef. C 24.50 H 6.15 N 13.83/ B 21.81
14.96

Molmasse:	m/e	192	193	194	195	196	197	198	199	200
Ber.		0.32	5.33	33.0	91.8	100.0	13.8	8.77	0.6	0.2
Gef. I		3.0	13.2	40.4	92.8	100.0	14.1	7.4		
Dif.		2.7	7.9	7.4	1.0		→ (30c)			
Gef. II ^α		0.6	6.3	33.5	91.8	100.0	14.3	8.3	0.7	0.2

α (umkristallisiert u. resublimiert)

*) vgl. Röntgenstrukturbestimmung durch R. ULLMANN ¹³⁷⁾ und S. 164.

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit $(\text{CH}_3)_2\text{BNNHNB}(\text{CH}_3)_2$ (**20**) (1:1)
Versuch zur Darstellung von 3,4-bis(Dimethylboryl)-2,5-dimethyl-
1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**75a**). Isolierung von 4-(Dimethyl-
boryl)-2,5-dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**75**)

In die auf 0°C gekühlte Lösung von 2.5 ml **10** (2.33 g, 15.8 mmol) in 20 ml Ae. werden unter Rühren 1.8 g **20** (16 mmol) in 10 ml Ae. zugetropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine kurze Vigreux-Kolonnen wird der gelbe Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach NMR-Untersuchung der RL ($\delta^{11}\text{B}$ -76.1, -70.3, -54.0, -52.0, -40.2 ppm; $\delta^1\text{H}$ -1.11, -0.90, -0.87, -0.81, -0.59, -0.29 ppm) enthält die Lösung neben ca. 25% Ausgangsprodukt, **10** ($\delta^{11}\text{B}$ -70.3, $\delta^1\text{H}$ -1.12 ppm) 20% $(\text{CH}_3)_2\text{BSSB}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -76.1, $\delta^1\text{H}$ -0.81 ppm) sowie H_2S_x , welche sich im Vorlauf und in der Vakuumschutzfalle (196°C) zwischen 20 und $30^\circ\text{C}/4$ Torr wiederfinden. Aus zwei unreinen, gelben Fraktionen bis $40^\circ\text{C}/4$ Torr läßt sich durch gemeinsame Redestillation bei $33^\circ\text{C}/4$ Torr 1.2 g einer leicht gelben Flüssigkeit abtrennen, die zu farblosen Prismen vom Fp. 40°C erstarren und an Hand von NMR- und Massenspektren als **75** (49%) identifiziert werden. Spuren von Hydrolyseprodukten **49b**, **30d** und **30b** werden im MS (m/e : 98 (2 ^{11}B), 114 (2 ^{11}B , 1 ^{32}S), 180 (4 ^{11}B , 1 ^{32}S) gefunden. Aus den Destillationsrückständen läßt sich von nicht flüchtigen und unlöslichen Polymerisaten und Schwefel 0.4 g **30** (26%), ($\delta^{11}\text{B}$ -51.0, $\delta^1\text{H}$ -0.97 ppm) (C,H,N 24.5; 5.70, 13.83) verunreinigt durch 5% **30b** oder **30c** ($\delta^1\text{H}$ -0.87(1), -0.61(1) ppm) bei $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr in schönen Nadeln absublimieren.

75, $\delta^{11}\text{B}$ -41.0(1), -52.0(1), -54.2(1) ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.64(3), -0.74(6), -0.95(3), -7.16(1) ppm.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_5\text{N}_2\text{S}$ (153.66)

Ber. N 18,23

Gef. N 18,63

Molmasse:	m/e	151	152	153	154	155	156	157
Ber.	1.38	17.1	70.8	100.0	8.27	4.49	0.2	
Gef.	1.37	17.0	70.8	100.0	8.2	4.2	0.4	

Reaktion von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin, Versuch zur Darstellung von 3,4-Bis(trimethylsilyl)-2,5-dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**76a**), Isolierung von -(Trimethylsilyl)-2,5-dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**76**)

4.65 g $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) (31.5 mmol) werden bei 0°C mit 5.50 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHNSi}(\text{CH}_3)_3$ (31.3 mmol) -jeweils in 20 ml Ae. gelöst-umgesetzt und anschließend 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Reaktionslösung destilliert man über eine 20cm-Vigreux-Kolonnen. Nach einem Vorlauf (Kp. 36° bis 45°C/10 Torr, 1 g), der hauptsächlich die Ausgangsverbindung **10** und Hexamethyldisilthian und -disildithian ($\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -1.2, -0.32 ppm) enthält, werden zwischen 36° und 54°C/1-2 Torr zwei Fraktionen (1.87 g und 2.73 g) abgenommen, deren NMR-Spektren nahezu identisch sind; in ihnen läßt sich **76** ($\delta^{11}\text{B}$ -44.8, -41.2 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.71, -0.60, -0.32 ppm) als Hauptprodukt identifizieren. Verunreinigungen sind **30** ($\delta^{11}\text{B}$ -51.0 ppm, $\delta^{11}\text{B}$ -0.97 ppm, m/e: 193 (13.2), 194(40.4), 195(92.8), 196(100), 197(14.1), 198(7.4)), hauptsächlich Hexamethyldisildithian, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}_2]_2$, ($\delta^1\text{H}$ -0.32 ppm, m/e: 210(100), 211(18.5), 212(17.0), 213(2.5), 214(1.0) und wahrscheinlich höhere Bis-silylsulfane ($\delta^1\text{H}$ -0.32 ppm), denn außer einem orangefarbenen, öligen Rückstand läßt sich noch eine weitere gelbe Fraktion von Silylsulfanen ($\delta^1\text{H}$ -0.32 ppm) neben sehr wenig **30b** ($\delta^{11}\text{B}$ -49.0, -37.5 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.87, -0.61 ppm, m/e: 177(5.8), 178(33.5), 179(93.6), 180(100), 181(10.5), 182(4.45)) unter stetig steigendem Siedepunkt bis 110°C/0.1 Torr erhalten, aus der beim Stehen schöne Schwefelkristalle ausfallen. Die ^1H -Resonanz der CH_3 -Si-Protonen des Hauptproduktes **76** liegt an derselben Stelle (-0.32 ppm) wie die der Silylsulfane, so daß die Reinheit von **76** nur durch Integration überprüft werden konnte. Erst nach mehrtägigem Stehen, während dem sich auch aus den beiden Hauptfraktionen 2 und 3 gelbe Schwefelkristalle abscheiden, läßt sich durch nochmalige Destillation **76** weitgehend von den Silylsulfanen befreien. Es konnten 3.2 g **76** (55%) beim Kp. 34°C/1 Torr isoliert werden; $\delta^{11}\text{B}$ -44.8, -41.2 ppm, $\delta^1\text{H}$ -6.10(1), -0.71(3), -0.32(6) ppm,

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{SSi}$ (185.97)

Ber. C 32.29 H 8.67 B 11.63 N 15.06

Gef. C 32.54 H 7.84 B 10.31 N 13.40

[→]

Molmasse:	m/e	184	185	186	187	188	189	190
	Ber.	5.6	46.6	100.0	14.7	8.15	0.75	0.18
	Gef.	5.55	46.6	100.0	14.6	8.1	0.75	0.2 (eV)

76

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ (1:1), Hexamethyl-1,3,5,4,2,6-thiadiazasiladiborin (**77**) und Hexamethyl-1,3,5,2,4,6-trithiatrisilin (**87**)

Zu 11 ml **10** (69.2 mmol) in 40 ml C_6H_6 tropft man unter Rühren eine Lösung von 10 ml $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ (69.2 mmol) in 30 ml C_6H_6 . Ein nach halbstündiger Reaktionszeit aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt vier Signale bei -53.3, -46.5, 36.6 ppm und -31.5(5) etwa im Intensitätsverhältnis 1:2:0.2:0.1; während die ersten drei nach weiteren 12 Std. etwa das Verhältnis 1:1:1 annehmen, verschwindet das vierte Signal bei -31.5 ppm völlig. Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung sind linienreich.

Die nach Abziehen des Benzols zwischen 40°C und 70°C/4 Torr erhaltenen Fraktionen sind Gemische. Ihre Zusammensetzung ist durch Zuordnung der NMR-Daten und Massenspektren z.T. anzugeben.

Als Hauptprodukte haben sich folgende Verbindungen, abgeschätzte Prozentanteile bezogen auf den Bor- bzw. Si-Gehalt, gebildet:

12	25%	($\delta^{11}\text{B}$ -54.2, $\delta^1\text{H}$ -0.79(2), -3.07(1) ppm)
4	30%	($\delta^{11}\text{B}$ -36.5, $\delta^1\text{H}$ -0.46(1), -2.85(1) ppm)
78		($\delta^{11}\text{B}$ -37.2, $\delta^1\text{H}$ -0.10(2), -0.33(2), -2.56(2), -2.68(1) ppm)
77	35%	($\delta^{11}\text{B}$ -46.3, $\delta^1\text{H}$ -0.25(2), -0.55(2), -2.72(2) ppm)
87	50%	($\delta^1\text{H}$ - 0.64 bis 0.69 ppm)

12 läßt sich als nur mit wenig **10** verunreinigtes flüchtigstes Produkt bei Kp. 50°C/5 Torr fast vollständig abtrennen. Als nächst flüchtige erhält man mit **4** und etwas **78** angereicherte Fraktionen, während bei 61°C/5 Torr in einer Zwischenfraktion sich wenig nahezu reines **77** vom Fp. 48°C isolieren läßt. Die Hauptmenge **77** bleibt in weiteren Fraktionen ab 65°C/5 Torr hauptsächlich durch **87/87a** verunreinigt. Der kristalline Rückstand bzw. die höchst siedende Fraktion bei Kp. 75°C/5 Torr besteht vor allem aus **87/87a** und wenig **77**. Außer **12** m/e 145(2 ^{11}B , 2 ^{32}S), **4** m/e 165(3 ^{11}B), **78** m/e 197(2 ^{11}B , 1 ^{28}Si) **77** (m/e 200(2 ^{11}B , 1 ^{32}S , 1 ^{28}Si), **87** m/e 270 und **87a** m/e 180 lassen sich mit zusätzlicher Hilfe der

massenspektroskopischen Analyse sicher folgende Produkte nachweisen: **13** m/e 168(3^{11}B , 1^{32}S) ($\delta^{11}\text{B}$ -48.2(2), -39.3(1), $\delta^1\text{H}$ -0.72(2), -0.63(1), -3.00(2) ppm), $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3]_2\text{BCH}_3$ m/e 129 (1^{11}B , 2^{28}Si), $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NCH}_3\text{SBCH}_3$ m/e 232(1^{11}B , 1^{32}S , 2^{28}Si), $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_3(\text{NCH}_3)\text{S}_2$, **87b** m/e 267, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_3(\text{NCH}_3)_2\text{S}$ ($\delta^1\text{H}$ -0.54(2), -0.44(4), -2.48(1)), **87c** m/e 264(-0.15(2), -0.33(4), -2.42(2) ^{14}). $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}_2]_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{S}_3$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiS}_2\text{BCH}_3\text{NCH}_3$ lassen sich nicht nachweisen.

77 ; $\delta^{11}\text{B}$ -46.3 ppm, $\delta^{14}\text{N}$ +272 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.25(2), -0.55(2), -2.72(2)

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{SSi}$ (199.99)

Ber. C 36.04 H 9.07 N 14.01

Gef. C 35.83 H 8.92 N 12.73

Molmasse:	m/e	198	199	200	201	202	203	204
	Ber.	5.5	46.4	100.0	15.7	8.27	0.83	0.13
	Gef.	6.1	46.3	100.0	15.8	7.8	1.1	0.5

87 ; $\delta^1\text{H}$ -0.68 ppm

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Si}_3$ (270.65)

Molmasse:	m/e	270	271	272	273	274	275	276
	Ber.	100.0	24.4	25.9	5.24	2.79	0.47	0.16
	Gef.	100.0	24.2	25.2	5.25	2.6	0.5	0.1

Umsetzung von $[\text{CH}_3\text{BS}]_2\text{NCH}_3$. (**12**) mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ (1:1),
Versuch zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCH}_3\text{BCH}_3)_2\text{NCH}_3$. (**78**)

77

Nach Zusammengeben von 2.4 g **12** (16.6 mmol) und 2.2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ (15.2 mmol) in Benzol erkennt man beim Erhitzen unter Rückfluß auf Grund der NMR-Spektren eine langsame Reaktion unter Bildung von **87** und intermediär von $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ (oder auch $\text{CH}_3\text{N}(\text{BCH}_3\text{NHCH}_3)_2$), $\delta^{11}\text{B}$ -31.6 ppm, $\delta^1\text{H}$ -2.42 (breit, NH-Kopplung), das unter Abnahme von **12** ($\delta^{11}\text{B}$ -53.8 ppm) mit fortschreitender Reaktionszeit (0.5 Std. 80°C (10%), 12 Std. 80°C (60%), 2 Tage 100%) zum Hauptprodukt **4** ($\delta^{11}\text{B}$ -36.5 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.45(1), -2.80(1) ppm) weiterreagiert. Dieses läßt sich durch Sublimation nicht rein abtrennen. Im Rückstand finden sich **87** ($\delta^1\text{H}$ -0.65 ppm) m/e: 270 im Gleichgewicht ^{14}) mit **87a** ($\delta^1\text{H}$ -0.71) m/e 180, neben **87b**

($\delta^1\text{H}$ -0.45(4), -0.66(2), -2.55(1) ppm), m/e 267 und wenig **87c** ($\delta^1\text{H}$ -0.17(2), -0.34(4), -2.48(2) ppm) m/e 264. **78** m/e 182 liegt nur in Spuren vor. Weitere Verunreinigungen siehe Vers. 76. Läuft die Reaktion bei 20°C weiter, so bildet sich nach einer Woche quantitativ aus **12** $\rightarrow$ **4**, während $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ (**4b**) ($\delta^{11}\text{B}$ -31.7 ppm) noch zu ca. 30% übrig bleibt, was in Übereinstimmung mit die Bildung von **87b** und **87c** unterdrückt.

78

Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (**10**) mit $\text{C}_6\text{H}_5(\text{S})\text{P}(\text{NHCH}_3)_2$ (1:1)
Identifizierung von 2,3,5,6-Tetramethyl-4-phenyl-5-thio-1-thia-,
(**79a**), -1-oxa (**79c**), -1-methyl-aza (**79b**), -3,5,4,2,6-diazaphos-
pha(V)-diborin

Zu 0.74 g **10** (5 mmol) in 10 ml Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{NHCH}_3)_2$ (5 mmol) in 10 ml Benzol zuge-
tropft, ohne daß eine Reaktion eintritt. Erst nach 3 stdg. Re-
fluxieren, ließ sich an Hand der NMR-Spektren eine Reaktion er-
kennen. (C_6H_6 !)

10 27% ($\delta^{11}\text{B}$ -70.3 ppm, $\delta^1\text{H}$ -0.93 ppm)
79a 36% ($\delta^{11}\text{B}$ -48.0 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.51(1), -2.65D(1) J=13)
79b 22% ($\delta^{11}\text{B}$ -38.4 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.23(2), -2.65(1), -2.61D(2) J=13)
12 15% ($\delta^{11}\text{B}$ -54.2 ppm; $\delta^1\text{H}$ -0.27(2), -2.65(1))

Nach weiteren 44 h Refluxieren und nach Abdestillieren des Ben-
zols sinkt schließlich der Anteil von **10** auf 17%, der von **12** auf
12%. Nach Aufnehmen in CH_2Cl_2 bleibt ein gelblicher, amorpher, un-
löslicher Niederschlag, den man abfiltriert. Nach Abziehen des
 CH_2Cl_2 läßt sich von dem flüssigen Rückstand das restliche **10**
und **12** ($\delta^1\text{H}$ -1.2 ppm und -0.80(2), -3.08(1) ppm) im Vakuum abkon-
densieren. Der nicht so flüchtige, ölige Rest wird mehrmals aus
 CH_2Cl_2 , Ae. und Pentan umzukristallisieren versucht. Das Gemisch
aus **79a** und **79b** ließ sich nicht trennen und fiel wegen einer Verun-
reinigung mit Schliffett nur als öliges Kristallbrei an; wie die
NMR-Spektren zeigen, war bei den Kristallisierungsversuchen zu-
sätzlich eine 7%ige Hydrolyse zu **79c** eingetreten:

79a 54% ($\delta^{11}\text{B}$ -48.0; $\delta^{31}\text{P}$ -73.4; $\delta^1\text{H}$ -0.73(1), -2.83D(1), J=13)
79b 39% ($\delta^{11}\text{B}$ -38.4; $\delta^{31}\text{P}$ -72.0; $\delta^1\text{H}$ -0.51(2), -2.64D(2), J=12.8,
-2.84(1))
79c 7% ($\delta^{11}\text{B}$ -33.0 $\delta^1\text{H}$ -0.47(1), -2.64D(2), J=12.8)

Das Massenspektrum zeigte auf Grund weiterer Hydrolyse während der Messung ein ca. 1:1:1-Gemisch von **79a**, **79b** und **79c**, die sich als Mutterionen zu erkennen geben und auch im Einklang mit dem gefundenen Abbauschema stehen.

79a, $C_{10}B_{17}B_2N_2PS_2$ (281,98)

m/e	280	281	282	283	284	285
Ber.	5.56	46.4	100.0	16.5	9.53	1.14
Gef.	5.85	46.5	100.0	16.2	8.1	1.0 (20eV)

79b, $C_{11}H_{20}B_2N_3PS$ (278,96)

m/e	277	278	279	280	281
Ber.	5.6	46.5	100.0	14.8	5.04
Gef.	6.2	48.0	100.0	13.9	4.2 (20eV)

79c, $C_{10}H_{17}B_2N_2OPS$ (265,92)

m/e	264	265	266	267	268
Ber.	5.6	46.6	100.0	13.7	5.04
Gef.	6.4	49.5	100.0	14.6	5.5 (20eV)

Oktamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadisilin^{*} (**80**)

79

Zu 69.4 mmol einer $CH_3NLiLiCH_3$ -Suspension in THF/Hexan werden langsam 8.3 ml $(CH_3)_2SiCl_2$ (70 mmol) getropft; nach mehreren Std. Refluxieren wird vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die Destillation brachte bei Kp. 62°C/5 Torr 32 g (40%) **80** vom Fp. 38°C; δ^1H -0.06(1), -2.61(1) ppm, $\delta^{14}N$ +280 ppm

$C_8H_{24}N_4Si_2$ (232.48)

Ber.	C 41.33	H 10.41	N 24.10
Gef.	C 41.29	H 10.83	N 23.14

Molmasse:	m/e	232	233	234	235	236
	Ber.	100.0	19.2	8.23	1.0	0.17
	Gef.	100.0	19.2	8.3	0.95	0.15

^{*})in der Literatur ist die Bezeichnung Cyclodisiltetrazan gebräuchlich, das permethylierte Derivat **80** ist jedoch noch unbekannt.

80

Dekamethyl-1,3,5,7-tetraza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]-octan (81)

Nach Literaturvorschrift ¹²⁾ erhält man aus 8.6 g $[(CH_3)_2SiCl]_2NCH_3$ (40 mmol) und 0.65 g Hydrazin*, 3.5 g **81** (55%) vom Kp. 45°C/1 Torr; δ^1H -0.06(4), -2.47(1) ppm.

$C_{10}H_{30}N_4Si_4$ (318.72)

Ber. C 37.69 H 9.49 N 17.58

Gef. C 37.55 H 9.42 N 18.19

<u>Molmasse:</u>	m/e	318	319	320	321	322	323
	Ber.	100.0	31.6	17.8	3.9	1.1	0.17
	Gef.	100.0	33.3	18.0	4.0	1.3	0.2

81

Heptamethyl-1,2,4,3,5-triazadisilolidin** (82)

Nach ¹²⁾ werden 36 mmol einer frisch bereiteten $CH_3NLiLiCH_3$ -Lösung in THF mit 7.8 g $[(CH_3)_2SiCl]_2NCH_3$ (36 mmol) in THF umgesetzt.. Erhalten wurden 4.5 g **82** (61%), Kp. 50°C/8 Torr; δ^1H -0.06(4), -2.47(1), -2.60(2) ppm; $\delta^{14}N$ +290, +346 ppm

$C_7H_{21}N_3Si_2$ (203.44)

Ber. C 41.33 H 10.41 N 20.66

Gef. C 41.21 H 10.63 N 20.79

<u>Molmasse:</u>	m/e	203	204	205	206	207
	Ber.	100.0	18.1	8.03	0.92	0.16
	Gef.	100.0	18.3	7.9	1.0	0.2

82

Nonamethyl-1,3,5,2,4,6-triazatrisilin* (83)

10.0 ml $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$ (69.5 mmol) wurden mit 0.2 g NH_4Br versetzt und in 2 h bis zur beendeten CH_3NH_2 -Entwicklung langsam auf 200°C erhitzt ³⁴. Anschließend ließ sich reines **83** bei Kp. 82°C/5 Torr vom Fp. 35°C abdestillieren.

δ^1H -0.04(2), -2.43(1); $\delta^{14}N$ +332 ppm

[→]

*) Abweichend von 12 wurde zum Abfangen von HCl überschüssiges $(C_2H_5)_3N$ anstelle von N_2H_4 eingesetzt.

**) In der Literatur ¹²⁾ ist die Bezeichnung Cyclodisiltriazan bzw. Cyclotrisiltriazan üblich

$C_9H_{27}N_3Si_3$ (261.59)

<u>Molmasse:</u>	m/e	261	262	263	264	265
	Ber.	100.0	25.4	12.8	2.2	0.5
	Gef.	100.0	25.5	13.0	2.1	0.5

Bis[(dimethylamino)äthylboryl]methan (**84**)

83

Unter Argonschutzgas wird zu einer Suspension von 5.86 g Li-Pulver ¹⁰) (0.845 mol) in 600 ml THF unter Rühren 51.7 g $C_2H_5B(Cl)N(CH_3)_2$ (0.433 mol) in 13.2 ml CH_2Cl_2 (0.212 mol) so zugetropft, daß die mit Ionenthermometer im Reaktionsgemisch gemessene Temperatur bei entsprechender Kühlung zwischen $-35^{\circ}C$ und $-20^{\circ}C$ zu halten ist. Nach vorsichtigem Auftauen (Reaktionsverzögerung!) wird LiCl von der entstandenen braunen Lösung abfiltriert und nach Abdestillieren von THF die zurückbleibende bräunliche Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Neben einem Gemisch von $[C_2H_5BN(CH_3)_2]_2$ ¹¹), **84a** ($\delta^{11}B$ -53.0 ppm, δ^1H -2.73(6), -0.85(5) ppm; m/e 168(2 ¹¹B)), und dem üblichen Spaltungsprodukt von $C_2H_5B(Cl)N(CH_3)_2$ mit THF ($\delta^{11}B$ -31.4 ppm, δ^1H -3.73 T, -2.63, -2.64, -1.5 Qui, -1.02 bis 0.83 M) und wenig **84** in der 1. Fraktion bei Kp. $80^{\circ}C/10$ Torr 17 g erhält man als 2. Fraktion bei Kp. $90^{\circ}C/11$ Torr 15 g **84** (39%) und als Nachlauf bei $70^{\circ}C/2$ Torr 1.95 g (5%) **84b** ($\delta^{11}B$ -44.7 ppm, δ^1H -0.71(2), -0.87(5) aufgespalten, -2.72 (6))

84 ; $\delta^{11}B$ -46.0 ppm, δ^1H -0.60(1), -0.81(3) aufgespalten, -0.84(2), -2.78(3), -2.73(3) ppm.

$C_9H_{24}B_2N_2$ (181.93)

Ber.	C	59.42	H	13.50	B	11.89	N	15.40
Gef.	C	58.91	H	13.1	B	11.08	N	14.03

<u>Molmasse:</u>	m/e	180	181	182	183	184
	Ber.	5.66	47.0	100.0	9.84	0.43
	Gef.	7.3	49.0	100.0	9.3	0.3

84b, $C_{10}H_{26}B_2N_2$ (195.96)

Ber.	C	61.30	H	13.37	B	11.03	N	14.30
Gef.	C	59.70	H	12.71	B	10.67	N	12.99

84

Umsetzung von $[(CH_3)_2NB(C_2H_5)]_2CH_2$ (**84**) mit $CH_3NHNHCH_3$ (1:1)
 Isolierung von 1,2-Dimethyl-3,5-diäthyl-1,2,3,5-diazadiborolidin (**85**)

Beim Umsatz einer Lösung von 2.2 g **84** (15.4 mmol) in 10 ml Ae. mit 1.15 ml $CH_3NHNHCH_3$ (15.7 mmol) in 10 ml Ae. entwickelt sich Me_2NH . Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abdestillieren des Ae. wird der flüssige Rückstand über eine 50 cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Bei Kp. $87^\circ C/5$ Torr (Badtemperatur $130^\circ C!$) erhält man 1.3 g **85** (56%). **85** zeigt kein normales Siedeverhalten: Die Flüssigkeit beginnt erst über $100^\circ C$ i.Vak. ohne Siedeerscheinung abzukondensieren, während der Dampf sich nur verzögert wieder verflüssigt. Zur Vermeidung von Substanzverlusten ist daher für ausreichende Kondensationsmöglichkeiten zu sorgen. Die charakteristischen Veränderungen der NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die Abb. auf Seite 180.

$\delta^{11}B$ -48.2 (monomeres **85**), -10.6 (dimeres **85**), -32.1 (Austausch-Signal) ppm; δ^1H +0.29(1), -0.80(5) C_2H_5 -Multipllett, -2.53(3).

$C_7H_{18}B_2N_2$ (151.86)

Ber. C 55.37 H 11.95 B 14.24 N 18.45

Gef. C 55.55 H 11.97 B 14.12 N 15.97

Molmasse: m/e 150 151 152 153 154

Ber. 5.72 47.2 100.0 7.69 0.26

Gef. 6.5 48.6 100.0 8.1 0.5

Dif. 0.8 1.4 (M-1) [kein Dimeres m/e 304]

[Die Umsetzung von **85** mit $LiCH_3$ führte zu keiner CH_4 -Entwicklung und zeigt mit einem linienreichen NMR-Spektrum ($\delta^{11}B$ -54(9), -10(4), +4(4), +9(1) ppm) keine einfache Reaktion an.]

85

Bis[(äthylamino)äthylboryl]methan (**86**)

Zu 3.6 g **84** in 5 ml Ae. läßt man 15 ml $C_2H_5BG_2$ aufkondensieren und rührt nach langsamem Erwärmen auf $15^\circ C$ bis zum Aufhören der Gasentwicklung (20 h). Ae. und restliches Amin werden i.Vak abgezogen und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit bei Kp. $71^\circ C/3$ Torr destilliert. Ausbeute 3.2 g **86** (89%), $\delta^{11}B$ -46.2, δ^1H -0.61(1), -0.82(5) C_2H_5 -Multipllett, -1.07(3) T (J=7 Hz), -3.10(2) Qui (J=7 Hz.) (Signale leicht verbreitert), 3.87(1) aufgespalten bis breit. Bei der Umsetzung von **86** sowohl mit $H_3B(SCH_3)_2$ als mit $LiC_4H_9/(CH_3)_2SiCl_2$ konnte kein eindeutiger Ringschluß festgestellt werden.

[→]

$C_9H_{24}B_2N_2$ (181.93)

Ber. C 59.42 H 13.30 N 15.40

Gef. C 58.76 H 13.41 N 14.33

86

Darstellung von 2.3.4-Trimethyl-1.3.4.2-thiadiazaborolidin-
thion-5 (88)

276 mg $(CH_3BNCH_3)_2$ (**5**) (164 mmol) werden mit 0.25 g CS_2 (0.2 ml, 3.3 mmol) durchmischt, wobei eine intensiv leuchtend gelbe bis orange gefärbte Lösung entsteht (C.T.-Kokplex?), aus der nach wenigen Minuten lange Nadeln kristallisieren, die im Verlauf einer 1/2 h unter Verbrauch der gesamten Flüssigkeit in einen nahezu farblosen Kristallkuchen anwachsen. Das NMR-Spektrum des R.-Gemisches in CH_2Cl_2 zeigt eine 78 prozentige Umsetzung zu **88** ($\delta^{11}B$ -40.0; δ^1H -0.76(1), -3.42(1), -3.81(1) ppm), während 22% zu $(CH_3BNCH_3)_2S$ (**23**) ($\delta^{11}B$ -39.3; δ^1H -0.63(1) und -3.21(1) ppm) und $(S = CNCH_3)_2S$ (**90**) (δ^1H -3.92 ppm) m/e 178 abreagieren. Neben CS_2 -Resten und Spuren von $CH_3NH-NHCH_3$ und $(CH_3BO)_3$ (**16**) lassen sich davon bei 30°C/HV wenige Tropfen **23** abkondensieren, anschließend ab 60°C/HV sublimiert etwas Hydrolyseprodukt **66**, während sich die Hauptmenge **90** verunreinigt mit **88** als Sublimat ab 95°C/HV abtrennen läßt, sublimiert bei 100°/ 10^{-3} Torr bzw. 40°C/ 10^{-5} Torr (Resublimation) langsam in farblosen sehr hydrolyseempfindlichen Kristallen vom Fp. 112°C.

$C_4H_9BN_2S$ (160.07) **88**

Ber. C 30.01 H 5.67 B 6.75 N 17.50

Gef. C 29.30 H 5.56 B 6.76 N 17.73

<u>Molmasse:</u> m/e	159	160	161	162	163	164
Ber.	24.0	100.0	8.17	9.02	0.52	0.23
Gef.	24.4	100.0	8.2	8.7	0.4	0.2

$C_4H_6N_2S_3$ (178.30) **90**

Ber. C 26.95 H 3.39 N 15.71

Gef. C 26.92 H 4.01 N 15.72

<u>Molmasse:</u> m/e	178	179	180	181	182
Ber.	100.0	8.86	13.45	0.81	0.59
Gef.	100.0	7.25	13.27	0.89	0.62

87

Reaktion von $[(CH_3)_2SiNCH_3NCH_3]_2$ (**80**) mit $(CH_3B)_2S_3$ (**10**)

0.2 ml **80** (0.86 mmol) werden mit 0.2 ml **10** (1.3 mmol) im NMR-Rohr vermischt. Unter leichter Erwärmung nehmen im ^1H -NMR die Signale von **80** (-0.06(1), -2.61(1)) und **10** (-1.21) im Verlauf mehrerer Stunden langsam ab, dabei tauchen zunächst breite CH_3B - und CH_3Si -Signalgebirge bei -0.45 und -0.15 ppm sowie ein breites Signal bei -2.7 und ein schärferes bei -2.8 ppm auf, die auf die Bildung von intermediären Addukten schließen lassen. Sie nehmen jedoch relativ schnell zugunsten zweier scharfer Signale bei -3.21(1) und -0.6(1) ppm (**23**) sowie einem CH_3Si -Signal bei -0.70 ppm wieder ab. Letzteres ist wahrscheinlich $[(CH_3)_2Si]_2S_3$ zuzuordnen, während die beiden ersten mit $\delta^{11}B$ -39.2 ppm eindeutig **23** zugehören. Die zwischenzeitliche Bildung des unsymmetrischen $(CH_3B-S-Si(CH_3)_2-NCH_3-NCH_3)$, das eventuell mit überschüssigem **10** bevorzugt weiterreagiert, läßt sich nicht ausschließen.

88

Reaktion von $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ (**5**) mit $(CH_3B)_2S_2$ (**10**)

0.1 ml **5** (0.6 mmol) wird im NMR-Rohr mit wenigen Tropfen CH_2Cl_2 verdünnt und nach Kühlen auf -60°C mit 0.09 ml **10** (0.61 mmol) versetzt. Unter exothermer Reaktion scheidet sich Schwefel in gelben Flocken ab. Das nach Absetzen des Niederschlages aufgenommene NMR-Spektrum zeigt neben wenig überschüssigem **10** (-1.2 ppm) eine quantitative Umsetzung zu **23** (-0.60(1), -3.19(1) ppm; $\delta^{11}B$ -39.1 ppm) [das in **5** in 10%igem Anteil enthaltene **3** (δ^1H -0.31(2), -2.80(1) -2.01(2) ppm bleibt von der Reaktion unberührt]. (Bezüglich der Daten von **23** vgl. Vers.58)

89

Reaktion von $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ (**5**) mit $(CH_3BO)_3$ (**16**)

0.2 ml **5** (1.19 mmol), in wenig Methylenchlorid gelöst, wird mit 0.05 ml **16** (0.4 mmol) durchmischt und auf 50° im Wasserbad erwärmt. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale von **5** (-0.11(1), -2.72(2) ppm) und von **16** (-0.39(1)) verschwunden. Dafür geben die Signale bei -0.10(1), -0.37(1), -2.60(1) und -3.04(1) im ^1H -NMR und die Signale bei -31.5 und -22(breit) im ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung von $(CH_3BNCH_3)_2O$ (**66**) wieder, welches nach Verdunsten des Lösungsmittels in Kristallen vom Fp 101°C anfällt (vgl. Vers.56).

Reaktion von 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diäthyl-1.2.4.5.2.6-tetraza-
diborin (33) mit $(\text{CH}_3\text{B})_2\text{S}_3$ (10)

2.65 g (13.5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2$ (33) wurden unter Eiskühlung langsam mit 2.15 ml (13.5 mmol) 10 versetzt. Unter exothermer Reaktion und intensiver Verfärbung bildet sich ein amorpher, orangefarbener Niederschlag. Nach Abklingen der Reaktion wird die überstehende gelbe Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. (Im NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs sind die Signale von 33 und 10 zu Gunsten dreier Signale bei -3.18(6), -1.07(5) und -0.61(3) weitgehend verschwunden.) Dabei wurden drei Fraktionen bei 46-51°C/5 Torr (0.8 g), 62°/5 Torr (2.5g) und 68°/2 Torr (1.2 g) abgenommen. Fraktion I besteht nach NMR-Daten neben wenig 10 ($\delta^1\text{H}$ -1.2 ppm) hauptsächlich aus $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2\text{S}$ 23 ($\delta^1\text{H}$ -3.18(1), -0.61(1); $\delta^{11}\text{B}$ -39.0 ppm), das jedoch durch geringe Mengen einer $\text{C}_2\text{H}_5\text{-B}$ Spezies ($\delta^1\text{H}$ -1.07 ppm) verunreinigt ist. Die Hauptfraktion (II) liefert ein ^1H -NMR-Spektrum mit dem gleichen Signalverhältnis wie dem der Reaktionsmischung. Dies spricht mit den ^{11}B -Daten -40.5 und einer Schulter bei -38.8 ppm für das unsymmetrisch substituierte 59, während in Fraktion (III) das Signalverhältnis von 0.61 ppm zu 1.07 ppm zu Gunsten der Boräthylgruppe verschoben ist. Das Massenspektrum der Fraktion (II) bestätigt die Existenz von 59 mit $M = 170$ m/e (2^{11}B , 32S), das jedoch mit $M = 156$ m/e und $M = 142$ m/e durch geringe Mengen der symmetrischen Methyl- und Äthyl-Ringsysteme 23 und 58 verunreinigt ist. Ein 1:1-Gemisch aus 23 und 58 läßt sich NMR-spektroskopisch nicht von dem unsymmetrisch-substituierten 59 unterscheiden. Somit ist der massenspektroskopische Nachweis von 59 neben der Fraktionierung (falls kein Mischdestillat auftritt) der einzig relevante Existenzbeweis. Des weiteren besteht die Möglichkeit, daß 23 und 58 in einem Gleichgewicht zum unsymmetrischen 59 führen.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ (169,89) 58

Molmasse	m/e	168	169	170	171	172
Ber.		5.72	47.3	100.0	9.46	4.65
Gef.		5.7	47.8	100.0	9.3	4.3

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ (155,87) 59

Ber.	C	38.53	H	9.05	B	13.87	N	17.97
Gef.	C	38.56	H	8.65	B	13.05	N	18.17

Molmasse	m/e	154	155	156	157	158	159
Ber.		5.78	47.5	100.0	8.39	4.58	0.25
Gef.		5.8	48.5	100.0	8.3	4.1	0.2

Literaturverzeichnis

- 1) S.N.EGE und R.R.SHARP, J.Chem.Soc.(B), 1971, 2014
- 2) W.WINTERSTEIN, Diplomarbeit, Univ.München (1973)
 - a) Dissertation Univ.München (in Vorbereitung)
- 3) H.NÖTH und W.REGNET, Chem.Ber. 102, 167 (1969)
 - a) Chem.Ber. 102, 2241 (1969)
- 4) W.REGNET, Dissertation Univ.München (1973)
- 5) BORON-Nitrogen Chemistry, Advances in Chemistry, Series No.42, Am.Chem.Soc., Washington D.C., (1964)
 - a) H.NÖTH und W.REGNET, *ibid.*, S.166
- 6) H.HENKIN, J.Chem.Physics 7, 829 (1939)
- 7) K.NIEDENZU, H.JENNE und P.FRITZ, Anorg.Chem. 76, 535 (1964)
- 8) T.TÄGER, Diplomarbeit, Univ.München (1974)
 - a) Dissertation in Vorbereitung
- 9) H.NÖTH, Habilitationsschrift Univ.München (1961)
- 10) Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M
- 11) H.NÖTH, Z.anorg.allg.Chem. 324, 129 (1963)
 - P.FRITZ, Dissertation Univ.München, S.38 (1963)
 - R.J.BROTHERTON und A.L.Mc CLOSKEY et al., Inorg.Chem. 1, 749 (1962)
- 12) U.WANNAGAT, E.BOGUSCH und F.RABET, Z.anorg.allg.Chem. 385 261-278 (1971)
- 13) M.SCHMIDT und W.SIEBERT, Chem.Ber. 102, 2752 (1969)
 - a) Z.anorg.allg.Chem. 345, 87 (1966)
- 14) K.MÖDRITZER und J.R.von WAZER, Inorg.chem.Letters 2, 45 (1966)
 - J.phys.Chem. 70, 2030 (1966)
 - a) G.SCHWENK, Dissertation Univ.München (1970)
- 15) K.BARLOS, Diplomarbeit Univ.München (1974)
- 16) W.SUNDERMEYER und W.VERBECK, C.A. 68, P 2989 g (1967)
- 17) D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.f.Naturforsch. 27b, 1425 (1972)
- 18) T.A.SHCHEGOLEVA, E.M.SHASHKOVA und B.M.MIKHAILOV, Izv.Akad.Nauk CCCP, Otd.Khim.Nauk. No3, 494 (1963)
- 19) J.H.SMALLEY und S.F.STAFIEJ, J.amer.chem.Soc. 81, 582 (1959)
- 20) H.J.BECHER und S.FRICK, Z.anorg.allg.Chem. 268, 133 (1952)
- 21) G.R.EATON und W.N.LIPSCOMB, "NMR-Studies of Boron-Hydrid and related compounds", W.A.BENJAMIN Inc. New York-Amsterdam (1969)
- 22) Elektroschmelzwerk, Kempten/Allg.
- 23) Hoechst-AG, Frankfurt/M
- 24) BASF, Ludwigshafen

- 25) In lecture bottles, vgl. 26)
- 26) SCHUCHARDT GmbH u.Co., Hohenbrunn b.München (jetzt E.Merck)³⁰⁾
- 27) FLUKA-GmbH, Eschborn
- 28) C.ROTH, Karlsruhe
- 29) BAYER-AG, Leverkusen
- 30) E.MERCK, Darmstadt⁴
- 31) KNAPPSACK AG., Köln
- 32) Lithium corporation of America, Bessemer City N.C., USA
- 33) R.GÖTZE, Dissertation Univ.München (in Vorbereitung)
- 34) U.WANNAGAT und L.GERSCHLER, Inorg.Nucl.Chem.Letters 7, 285 (1971)
- 35) H.NÖTH und W.STORCH, Synth.Inorg.Metalorg.Chem. 1, 197 (1971)
- 36) H.NÖTH und H.Y.VETTER, Chem.Ber. 96, 1109 (1963)
- 37) S.W.PARSHALL, J.Inorg.Nucl.Chem. 14, 291 (1960)
- 38) R.J.BROTHERTON, A.L.Mc CLOSKEY, L.L.PETTERSON und H.STEINBERG
J.Am.chem.Soc. 82, 6242 (1960)
- 39) J.E.Burch, W.GERRARD, M.MOWARTH und E.F.MOONEY, J.Chem.Soc.1960,
4916
- 40) J.GOUBEAU und H.WITTMAYER, Z.anorg.Chem. 270, 16 (1952)
- 41) CH.TOMBORSKY, C. 134, 13103 (1963)
- 42) T.T.WANS, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem.Washington 9,
2150 (1970)
- 43) U.WANNAGAT und W.LIEHR, Z.anorg.Chem. 297, 134 (1958)
- 44) W.SIEBERT, F.R.RITTIG und M.SCHMIDT, J.organomet.Chem. 22, 511
(1970)
- 45) A.B.BURG und F.M.GRABER, J.amer.Chem.Soc. 78, 1523 (1956)
- 46) H.VAHRENKAMP, J.organometal.Chem. 28, 181; *ibid.* 28, 167 (1971)
- 47) E.LOUIS und G.URRY, Inorg.Chem. 7, 1253 (1968)
- 48) P.GEYMEYER und E.G.ROCHOW, Angew.Chem. 77, 618 (1965)
- 49) K.LIENHARD und E.G.ROCHOW, Z.anorg.allg.Chem. 331, 316 (1964)
- 50) H.A.SKINNER und N.B.SMITH, J.chem.Soc. London 1954, 2324
- 51) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 322, 304 (1963)
- 52) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 324, 270 (1963)
- 53) H.JENNE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 3, 68 (1964)
- 54) J.E.BURCH, W.GERRARD und E.E.MOONEY, J.chem.Soc. London 1962
2200
- 55) K.NIEDENZU, H.BEYER, J.W.DAWSON und J.JENNE, Chem.Ber. 96, 2653
(1963)
- 56) H.VAHRENKAMP, Dissertation Univ.München (1967)
- 57) B.M.MIKHAILOV und YU.N.BUSNOV, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.
Nauk 1378 (1962)

- 58) G.BRAUER, Handbuch d.präp.anorg.Chem. Band I, S.315, Ferd.Enke Verlag Stuttgart (1960)
- 59) P.I.PAETZOLD und W.HAUSON, Z.anorg.allg.Chem. 345, 79 (1966)
- 60) K.H.PREM, Staatsexamensarbeit Univ.München (1971)
- 61) M.DAVIES und N.A.SPIERS, Chem.Soc. London 1959, 3971
B.BECKMANN, Chem.Annalen 365, 204 (1909)
- 62) J.THIELE, Chem.Ber. 42, 2576 (1909)
a) G.PELLIZZARI, G. 39 I, 529 (1909)
- 63) R.RENAUD und L.C.LEITCH, Canad.J.Chem. 32, 545 (1954)
- 64) H.BOCK und G.RUDOLPH, Z.anorg.allg.Chem. 311, 117 (1961)
- 65) A.B.BURS und P.J.SLOTA jr., J.Am.Chem.Soc. 80, 1107 (1958)
- 66) Kp. 78°C/16 mm, $\delta^{11}\text{B}$ -66.9 ppm, $\delta^{11}\text{H}$ -1.10 M(5), -2.15(6) ppm
- 67) R.W.DAVIS, F.P.JAHN und M.BURTON, J.Amer.Chem.Soc. 60, 11 (1938)
- 68) H.NÖTH und W.REGNET, Z.Anorg.allg.Chem. 352, 1 (1967)
- 69) H.NÖTH und W.REGNET, Z.Naturforsch. 18b, 1138 (1963)
- 70) R.H.CRAGG und M.F.LAPPERT, Organometal.Chem.Rev. 1, 43 (1966)
- 71) L.HORNER, H.HOFFMANN und P.BECK, Chem.Ber. 91, 1583 (1958)
- 72) R.HOFFMANN, Zitat S.78; J.J.KAUFMANN und I.R.HAMANN, S.95;
O.CHALVET, R.DANDEL und J.J.KAUFMANN, S.251
- 73) O.CHALVET, R.DANDEL und J.J.KAUFMANN, J.Amer.Chem.Soc. 87,
359 (1965)
- 74) M.SIAMBIAGI, Theor.Act.Chim. 5, 435 (1968)
- 75) H.WATANABE, K.ITO und M.KUBO, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3294 (1960)
- 76) D.A.BOTCHVAR und A.A.BAGATURJANS, Izv.akad.Nauk, SSSR, Otd. el
Khim., 785, (1963)
- 77) A.T.BALABAN und Z.SIMON, Rev.Roumaine de Chimie 9, 99 (1964)
A.T.BALABAN und Z.SIMON, Rev.Roumaine de Chimie 10, 1059 (1965)
- 78) J.S.MERIAM und K.NIEDENZU, J.organomet.Chem. 51 (1973) C1
E.B.BRADLEY, N.H.HERLER, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, ibid. 52
297 (1973)
- 79) P.I.PAETZOLD und H.MAISCH, Chem.Ber. 101, 2870 (1968)
- 80) J.GOUBEAU und H.SCHNEIDER, Chem.Ber. 94, 816 (1961)
- 81) H.MELLER und H.BATKA, Monath.Chem. 100, 1823 (1969)
- 82) P.J.PAETZOLD, Z.Anorg.Allg.Chem. 326, 64 (1963)
- 83) M.J.S.DEWAR, R.GOLDEN und P.A.SPANNINGER. J.Amer.Chem.Soc. 93,
3298 (1971)
- 84) J.B.LEACH und J.M.MORRIS, J.Organometal.Chem. 13, 313 (1968)
- 85) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Comm. 775 (1969)
- 86) H.NÖTH und G.ABELER, Chem.Ber. 101, 969 (1968)
- 87) K.NIEDENZU, H.BEYER und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 1, 738 (1962)

- 88) L.BARTON und J.M.CRUMP, Inorg.Chem. 12, 2252 (1973)
- 89) L.BARTON und G.T.BOHN, Chem.Comm. 77 (1971)
- 90) W.V.BROOKS, C.C.COSTAIN und R.F.PORTER, J.Chem.Phys. 47, 4186 (1967)
- 91) M.SCHMIDT und W.SIEBERT, Prakt. u. allg.Chem. 22, 263 (1971)
- 92) M.SCHMIDT und W.SIEBERT, Angew.Chem. 76, 687 (1964)
- 93) M.SCHMIDT, W.SIEBERT und F.RITTIG, Chem.Ber. 101, 281 (1968)
- 94) P.FRITZ, K.NIEDENZU und J.DAWSON, Inorg.Chem. 4, 886 (1964)
- 95) H.STEINBERG und R.J.BROTHERTON, Organoboron Chem. Vol.2
J.Wiley und sons, New York (1966)
- 96) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Boron Nitrogen Chem., Springer-Vlg.
Berlin-Heidelberg-New York (1965)
- 97) E.L.MUETTERTIES, "The Chemistry of Boron and its compounds",
J.Wiley und sons, New York (1967)
- 98) M.GRASSBERGER, Organoborchemie, Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- 99) I.HAIDUC, "The chemistry of Inorganic Ring Systems ", Vol.1
J.Wiley und sons, New York (1970)
- 100) A.FINCH, J.B.LEACH und J.H.MORRIS, Organometallic Chem. reviews
A 4, 1 (1969)
- 101) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organometal.Chem. 1b, 337 (1969)
- 102) H.NÖTH und W.STORCH, Chem.Ber. 107, 1028 (1974)
- 103) P.J.PAETZOLD, Z.Anorg.Allg.Chem. 326, 53 (1963)
- 104) H.S.TURNER und R.J.WARNE, J.Chem.Soc. 1965, 6421
- 105) V.GUTMANN, A.MELLER und R.SCHLEGEL, Montsh.Chemie 94, 1071 (1963)
- 106) W.SIEBERT, Chem.Zeitung 98, 479 (1974)
- 107) B.M.MIKHAILOV, "Progress in Boron Chemistry", organic boron
sulfur compounds 313, Pergamon Press (1970)
- 108) W.P.ENGLISH, A.L.McCLOSKEY und H.STEINBERG, J.Amer.Chem.Soc. 83,
2122 (1961)
- 109) H.I.SCHLESINGER et al., Univ. of Chicago, Hydrids u. Borhydrides
of Light Weight Elements and Related Compounds, Annual Techni-
cal Report, 1955-1956
- 110) H.J.EMELEUS und A.VILEDA, J.Chem.Soc. 1959, 1306
- 111) B.M.MIKHAILOV und V.A.DOROKHOV, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim
nauk 1346 (1961), 623 (1962)
- 112) B.M.MIKHAILOV und T.K.KOZMINSKAYA, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.
Khim.Nauk 2247 (1960)
- 113) J.E.BURCH, W.GERRARD und E.F.MOONEY, J.Chem.Soc. 1962, 4088
- 114) M.F.LAPPERT und M.U.MAJUMDAR, Proc.Chem.Soc. 1963, 88

- 115) P.FRITZ, K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 4, 886 (1964)
- 116) D.NÖLLE, Diplomarbeit, Univ.Marburg (1970)
- 117) D.NÖLLE, und T.TÄGER, Univ.München, unveröffentl. Untersuchg.
- 118) J.H.BLAUER und M.FARBER, J.phys.Chem. 68, 2357 (1964)
- 119) R.W.KIRK und P.L.TIMMS, Chem.Comm. 18 (1969)
- 120) K.FRANZ, Dissertation Univ.München, (1969)
- 121) A.STOCK und E.POHLAND, Chem.Ber. 59, 2215 (1926)
- 122) E.WIBERG, Naturwiss. 35, 182, 212 (1948)
- 123) Zitat, 97, S.411
- 124) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 100, 3353 (1967)
- 125) J.L.BOONE, U.S.Patent 3,062,880 (1962)
- 126) M.S.TURNER und P.J.WARNE, Zit. 5, S.290
- 127) M.F.LAPPERT und B.PROKAI, J.Chem.Soc. 1963, 4223
- 128) W.TINHOF, Dissertation, Univ.München (1973)
- 129) I.GEISLER, Dissertation, Univ.Marburg (1969)
- 130) H.NÖTH, Chem.Ber. 104, 558 (1971)
- 131) H.NÖTH, R.ULLMANN und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 106, 1165 (1973)
- 132) H.NÖTH, W.REGNET, H.RIHL und R.STANDFEST, Chem.Ber. 104, 722 (1971)
- 133) H.FUSSTETTER, Dissertation Univ.München (in Vorbereitung)
- 134) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99, 1049 (1966)
- 135) H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107, 3089 (1974)
- 136) B.WRACKMEYER, Dissertation, Univ.München (1973)
W.BECK, W.BECKER, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 105, 2883 (1972)
- 137) R.ULLMANN, Dissertation, Univ.München (1975)
- 138) J.KRONER, D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 28b, 416 (1973)
- 139) P.RADEMACHER, Tetrahedr.Lett. 1974, 83; Angew.Chem. 85, 410(1973)
- 140) H.NÖTH und H.SUCHY, Chem.Ber. 104, 549 (1971)
- 141) H.NÖTH, Angew.Chem. 72, 40 (1960)
- 142) N.E.MILLER, M.P.MURPHY und D.L.REZICKE, Inorg.Chem. 5, 1832(1966)
- 143) H.J.ROTH und B.MILLER, Arch.Pharm. 297, 744 (1964)
- 144) R.SCHAEFFER und C.J.TODD, J.Amer.Chem.Soc. 87, 488 (1965)
- 145) S.AKERFELD und S.G.SHORE, Inorg.Chem. 5, 2044 (1966)
- 146) R.L.LETSINGER und I.H.SKOOK, J.Amer.Chem.Soc. 77, 2491 (1955)
- 147) N.V.MOSTOWA, V.A.DOROKHOV und B.M.MIKHAILOV, Izv.Akad.Nauk. SSSR, Odt.Khim. 90 (1966)
- 148) H.NÖTH und U.SCHUCHARDT, Chem.Ber. 107, 3104 (1974)
- 149) H.M.SEIP, R.JOHANSEN und W.SIEBERT, private Mitteilung
- 150) J.KRONER D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.Naturforsch. 29b 476 (1974)

- 151) J.KRONER, H.NÖTH und K.NIEDENZU, J.Organometal.Chem. 71, 165 (1974)
- 152) H.BOCK und W.FUß, Chem.Ber. 104, 1687 (1971)
- 153) J.KRONER, P.PROCH, W.FUß und H.BOCK, Tetrahedron Lett. 28, 1585 (1972)
- 154) D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.Anorg.allg.Chem. 406, 235 (1974)
- 155) D.NÖLLE und H.NÖTH, Angew.Chem. 83, 112 (1971)
- 156) W.J.LEHMANN, C.O.WILSON Jr. und E.SHAPIRO, J.Inorg.Chem. 21, 25 (1961)
- 157) E.WIBERG, Naturwissensch. 35, 182, 212 (1948)
- 158) B.M.MIKHAILOV und T.K.KOZMINSKAYA, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim 439 (1965)
- 159) Zit. 107, S.334
- 160) P.C.THOMAS und I.C.PAUL, Chem.Comm. (1968) 1130
- 161) M.F.LAPPERT, M.K.MAJUMDAR und B.P.TILLEY, J.Chem.Soc. A1966, 1590
- 162) R.B. CASTLE und D.S. MATTESON, J. organomet. Chem. 20, 19 (1969)
- 163) J.J.MILLER und F.A.JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 90, 218 (1968)
- 164) H.C.NEWSOM, W.G.WOODS und A.L.McCLOSKEY, Inorg.Chem. 2, 36 (1963)
- 165) K.H.PREM, Staatsexamensarbeit, Univ.München (1973)
- 166) H-P.POMMERENING, Univ.München (1975) (Staatsexamensarbeit)
- 167) W.REICHENBACH, Univ.München (1975) (Staatsexamensarbeit)
- 168) Zit. 95), S.340
- 169) G.MOOS, Staatsexamensarbeit, Univ.München (1975)
- 170) F.RIEGEL, Dissertation, Univ.Würzburg (1974)
- 171) D.NÖLLE, H.NÖTH und J.KRONER, unveröffentlicht
- 172) R.M.ADAMS und K.L.LOENING, Inorg.Chem. 7, 1945 (1968)
- 173) R.M.ADAMS, Pure Appl.Chem. 30, 681 (1972)
- 174) K.FRANZ, Dissertation Univ.München (1969)
- 175) H.SCHNEIDER, Dissertation Univ.München (1974)
- 176) W.STORCH, Dissertation Univ.München (1974)
- 177) K.MAIER, Dissertation Univ.Marburg (1971)
- 178) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 103, 2234 (1970)
- 179) W.FINK, Chem.Ber. 96, 1071 (1963)
- 180) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 106, 1943 (1973)
- 181) W.SCHÄFER, Dissertation Univ.Marburg (1974)
- 82) P.M.KUZNESOF, Dissertation North Western University, Ph.D. (1967), Diss.Abstracts No.67-15.269
- 85) H.M.SEIP, R.SEIP und W.SIEBERT, Acta Chem.Scand, 27, 15 (1973)
- A.ALMENNINGEN, H.M.SEIP und P.VASSBOTN, *ibid.*, 21 (1973)

- 184) F.A.GRIMM und R.F.PORTER, Inorg.Chem. 8, 731 (1969)
- 185) F.A.DAVIS, I.J.TURCHI, B.E.MARYANOFF und R.O.HUTCHINS,
J.Org.Chem. 37, 1583 (1972)
- 186) H.M.SEIP, R.SEIP und K.NIEDENZU, J.Molecular Structure 17,
361 (1973)
- 187) C.A.COULSON, Acta Crystallogr., B25, 807 (1969)
- 188) C.LEIBOVICI, J.Molecular Structure 11, 141 (1972)
- 189) O.GROPEN und P.VASSBOTN, Acta Chem.Scand., 27, 3079 (1973)
- 190) H.M.SEIP und H.H.JENSEN, Chem.Phys.Lett., 25, 209 (1974)
- 191) T.KOOPMANS, Physica 1, 104 (1933); W.G.RICHARDS, Int.J.
Mass-Spectrom.Ion Phys. 2, 419 (1969)
- 192) J.KRONER, D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Chem.Ber. i.Druck
- 193) T.BERGMARK, J.W.RABALAIS, L.O.WERME, L.KARLSSON und K.SIEGBAHN,
Electron Spectroscopy, S.413, Herausgeber: D.A.SHIRLEY, North-
Holland Publ., Amsterdam 1972
- 194) R.CRIEGEE, Angew.Chem. 87, 765 (1975).
- 195) G.WAGNER und H.BOCK, Chem.Ber., 107, 68 (1974); M.-E.GUIMON,
C.GUIMON und G.PFISTER-GUILLOUZO, Tetrahedron 1975, 441
- 196) H.BOCK und B.G.RAMSEY, Angew.Chem., 85, 773 (1973)
- 197) K.B.WIBERG, Tetrahedron, 24, 1083 (1968)
- 198) C.J.JAMESON und H.S.GUTOWSKY, J.Chem.Phys. 40, 1714 (1964)
- 199) H.-O.KALINOWSKI und H.KESSLER, Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 13
90 (1974)
- 200) P.RADEMACHER, Chem.Ber. 108, 1548 (1975)
- 201) E.MÜLLER und W.RÜNDEL, Chem.Ber. 90, 1299 (1957);
J.THIELE, Chem.Ber. 42, 2578 (1909)
- 202) R. KÖSTER, H.BELLUT und S.HATTORI, Liebigs Ann.Chem. 720,1 (1969)
I.B.ATKINSON, D.B.CLAPP, C.A.BECK und B.R.CURELL, J.chem.Soc.
Dalton Trans. 1972, 182
- 203) H.J.BECKER, H.T.BAECHLE, zit. 5), S.71; J.GOUBEAU ibid. S.87
- 204) E.B.BRADLEY, R.H.HERBER, P.J.BUSSE und K. NIEDENZU, J.organomet.
Chem. 52, 297 (1973); E.F.ROTHGERY, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU,
Inorg. Chem. 10, 2343 (1971)
- 205) P.I.PAETZOLD und G.STOHR, Chem.Ber. 101, 2874 (1968)
- 206) J.EISCH, N.K.HOTA und S.KOZIMA, J.Amer.Chem.Soc 91, 4575 (1969)
A.J.LEUSINK, W.DREUTH, J.G.NOLTES und G.van der KERK
Tetrahedr. lett. 1263 (1967); A.J.ASHE und tert. und P.SHU,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 1804 (1971)
- 207) JOHANN JOACHIM BECHER, "Chymischer Glückshafen" oder große
chymische Conkordanz und Collection von fünfzehnhundert chy-
mischen Prozessen, Verl. Joh. Georg Schiele (1682); Nachdruck
Georg Olms-Verl., Hildesheim-New-York (1974)

Lebenslauf

Dietrich N ö l l e

geboren am 23. Februar 1943 in Pilsen, CSSR

Eltern: Werner Nölle, Konstrukteur

Annegret Nölle, geb. Bily

Geschwister: vier Brüder (1947-1961), eine Schwester (1950)

Bekenntnis: evangelisch (Taufe 1961)

verheiratet seit 1971 mit Ursula Nölle, geb. Weiler

Ausbildung: 1949 Volksschule Bigge/Krs. Brilon

1954 Progymnasium Winterberg/Westf.

1960 math.-naturw. Gymnasium Willingen/Waldeck

20.2. 1963 Reifeprüfung

Apothekerpraktikum Willingen/Waldeck

SS 1964 Chemie, Uni Marburg/Lahn

Mai 1966 Vordiplomprüfung Marburg

WS 1966 Chemie, FU Berlin

WS 1967 Chemie, Uni Marburg/Lahn

SS 1969 Hauptdiplomprüfung Marburg

Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit

bei Herrn Prof. Dr. H. Nöth am Institut für

Anorganische Chemie, Universität Marburg,

seit 1969 am Institut für Anorganische Chemie der

Universität München

seit Dez. 1972 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

